



**Уральский
федеральный
университет**

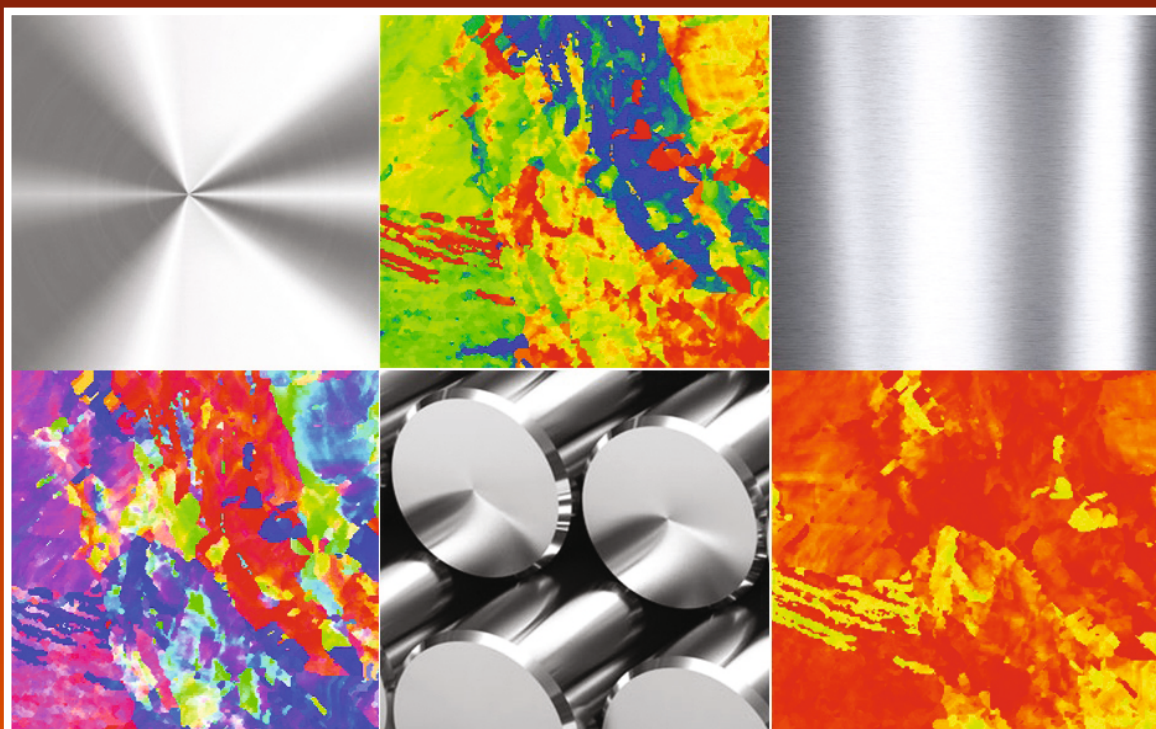
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт новых материалов
и технологий**

**В. В. БЕРЕЗОВСКАЯ
А. В. БЕРЕЗОВСКИЙ**

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. В. Березовская
А. В. Березовский

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся
по направлениям подготовки
22.03.01 и 22.04.01 — Материаловедение
и технологии материалов,
22.03.02 — Metallургия

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 669.018.8(075.8)

ББК 34.437.3я73

Б48

Рецензенты:

лаборатория конструкционного материаловедения ИМАШ УрО
РАН (завлабораторией канд. техн. наук *Р. А. Саврай*);

профессор кафедры «Технология металлов» Уральского государственного лесотехнического университета, проф., д-р техн. наук
Б. А. Потехин

Научный редактор — проф., д-р техн. наук *В. Р. Бараз*

Березовская, В. В.

Б48 Коррозионно-стойкие стали и сплавы : учебное пособие /
В. В. Березовская, А. В. Березовский. — Екатеринбург : Изд-во
Урал. Ун-та, 2019. — 244 с.
ISBN 978-5-7996-2684-6

Пособие знакомит студентов-бакалавров в разделе А с основами теории коррозии металлов и создания коррозионно-стойких сталей (КСС), а также видами их коррозионного разрушения, наиболее часто встречающимися на практике; магистрантов в разделе Б — с классификацией, свойствами, назначением и областью применения КСС; а аспирантов и исследователей в разделе В — с последними достижениями в области материаловедения коррозионно-стойких сталей.

Представленный в пособии материал будет полезен для студентов при выполнении курсовых и дипломных работ, а также в научной работе аспирантов и молодых научных сотрудников.

Библиогр.: 88 назв. Рис. 99. Табл. 30.

УДК 669.018.8(075.8)

ББК 34.437.3я73

ISBN 978-5-7996-2684-6

© Уральский федеральный
университет, 2019

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

A (γ) — аустенит
A_{с1} — температура, выше которой происходит обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение
АКД (AOD) — аргонокислородная десульфурация
АКО — аргонокислородная обработка
АМС — аустенитно-мартенситные стали
АФС — аустенитно-ферритные стали
ВКД (VOD) — вакуумно-кислородная десульфурация
ВКО — вакуумно-кислородное обезуглероживание
ВТО — вакуумно-термическая обработка
ДТС — дисперсионно-твердеющие стали
З — закалка
ЗТВ — зона термического влияния
ИПД — интенсивная пластическая деформация
КК — коррозионная кавитация
КРН — коррозионное растрескивание под напряжением
КС — коррозионная стойкость
КСС — коррозионно-стойкие стали
КУ — коррозионная усталость
КЭ — коррозионная эрозия
М (α' , ϵ) — мартенсит (α' -, ϵ -мартенсит)
М_д — температура начала образования мартенсита деформации
МКК — межкристаллитная коррозия
М_н — температура начала образования мартенсита охлаждения
МС, M(CN), M₂C/M₂N, M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆ — обобщенные обозначения карбидов, нитридов и карбонитридов металлов, в т. ч. легированных
О — отжиг
ОШЗ — околошовная зона
ПДП — плазменно-дуговой переплав
ПК — питтинговая коррозия
ПЭМ (ТЕМ) — просвечивающая электронная микроскопия
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЗМ — редкоземельный металл
С — старение
СЭМ — сканирующая электронная микроскопия
ТО — термическая обработка
ТОЛА — твердофазное обезуглероживание и легирование азотом

Φ (δ) — феррит (δ -феррит)
 ФК — фреттинг-коррозия
 ХПД — холодная пластическая деформация
 ЩК — щелевая коррозия
 ЭДП — электродуговой переплав
 ЭДС — электродвижущая сила
 ЭЛП — электронно-лучевой переплав
 ЭСХА — электронная спектроскопия химического анализа
 ЭУФК — экстракционная упаренная фосфорная кислота
 ЭФК — экстракционная фосфорная кислота
 ЭХК — электрохимическая коррозия
 ЭШП — электрошлаковый переплав
 CSL — Coincidence site lattice — совпадение узлов решеток
 DOS — Degree of Sensitization — степень сенсibilизации
 E — электрохимический потенциалы
 E° — стандартный электродный потенциал (относительно нормального водородного)
 E_A — потенциал на аноде
 $E_{н.в.э}$ — потенциал относительно нормального водородного (H_2) электрода
 $E_{н.к.э}$ — потенциал относительно нормального каломельного ($AgCl$) электрода
 $E_{п}, i_{п}$ — потенциал и ток (плотность тока) пассивации
 $E_{пп}, i_{пп}$ — потенциал и ток полной пассивации
 $E_{пт}, i_{пт}$ — потенциал и ток питтингообразования
 E_t, i_t — потенциал и ток транспассивности (перепассивации)
 $E_{рп}$ — потенциал репассивации
 E_{H_2} — потенциал восстановления водорода
 E_{O_2} — потенциал восстановления кислорода
 $E_{кор}$ — потенциал незамкнутой цепи (свободно корродирующей поверхности)
 EIS — Electrochemical Impedance Spectroscopy — спектроскопия электрохимического импеданса
 EPR — Electrochemical Potentiokinetic Reactivation — электрохимическая потенциокинетическая (потенциодинамическая) реактивация
 GBE — Grain boundary engineering — инженерия границ зерен
 i — плотность тока
 KCU, KCV — ударная вязкость образцов с U- и V-образным надрезами
 MFM — Magnetic-Force Microscopy — магнитно-силовая микроскопия
 PREN — Pitting Resistance Equivalent Number — эквивалент стойкости к питтинговой коррозии
 SQUID — Superconducting Quantum Interference Device — криогенный магнитометр
 $T_{пл}$ — температура плавления
 $T_{сол}$ — солидус
 $T_{хр}$ — температура хрупковязкого перехода
 TTS — диаграммы «время — температура — сенсibilизация»
 TTT — диаграммы «время — температура — превращение»

ВВЕДЕНИЕ

Значение конструкционных металлических коррозионно-стойких материалов для народного хозяйства любой технически развитой страны необычайно велико. Функционирование ряда конструкций современной техники, а также успешное осуществление многих технологических процессов часто зависят от создания и применения новых конструкционных металлических материалов повышенной коррозионной стойкости (КС).

Считается, что открытие нержавеющей (коррозионно-стойких) сталей (КСС) было сделано в Европе более ста лет назад [1]. В 1820 г. Дж. Стодарт и М. Фарадей опубликовали в Англии отчет по проведенному ими исследованию КС различных сплавов железа. По-видимому, это было первое сообщение, в котором упоминались сплавы Fe–Cr. Однако максимальное содержание хрома было ниже, чем требуется для пассивации, и исследователи упустили реальную возможность стать первооткрывателями нержавеющей сталей. В 1821 г. француз П. Бертье, заинтересовавшись работами Стодарта и Фарадея, установил, что железо, легированное значительным количеством хрома, обладает большей стойкостью в кислотах по сравнению с нелегированным. Им были получены сплавы, получившие впоследствии название «феррохром» (40–80 %* Cr). Хрупкие, с высоким содержанием углерода, они не представляли ценности как конструкционный материал. Однако Бертье изготовил ряд сталей с феррохромом в качестве легирующего компонента, но содержание хрома вновь оказалось слишком низким, чтобы обеспечить пассивное состояние, характерное для нержавеющей сталей. После П. Бертье многие исследователи также получали сплавы хрома с железом. Наличие хрома придавало таким сплавам высокую прочность и твердость, однако необходимая коррозионная стойкость не достигалась, главным образом, из-за высокого содержания углерода. Только в 1904 г. француз Л. Гийе полу-

* Здесь и далее, если нет специальных указаний, содержание элементов приводится в массовых процентах.

чил низкоуглеродистые сплавы Fe—Cr, состав которых обеспечивал их пассивность. Он изучил структуру и механические свойства этих сплавов, а также сплавов Fe—Cr—Ni, называемых ныне *аустенитными коррозионно-стойкими сталями*.

В Германии Ф. Моннарц первым установил, что, для придания сплаву пассивных свойств, его необходимо легировать по крайней мере 12 % Cr. В 1908 г. он начал исследования химических свойств Fe—Cr-сплавов, а в 1911 г. подробно изложил их результаты. В его работе описано благотворное влияние на коррозионную стойкость окислительных сред по сравнению с восстановительными, необходимость поддержания в сплаве низкого содержания углерода и влияние небольшого количества легирующих элементов (например, Ti, V, Mo, W).

Преимущества закаленных коррозионно-стойких сплавов системы Fe — Cr при использовании в качестве материала для режущих инструментов были отмечены англичанином Г. Бреарли в 1913 г. В поисках лучшего материала для оружейных стволов он обнаружил, что сплавы железа с 12 % Cr не разрушаются травильными растворами, содержащими азотную кислоту, и в течение длительного времени не ржавеют в атмосфере. На основании исследований Э. Маурэра и Б. Штрауса, аустенитные коррозионно-стойкие сплавы системы Fe — Cr — Ni были впервые использованы в 1912–1914 гг. в Германии на сталелитейных заводах Круппа.

В настоящее время потребление высоколегированных КСС постоянно возрастает. Например, в химической промышленности применение средне- и высоколегированных сталей составляет порядка 17 % от общей массы используемых черных металлов. Несмотря на ряд ограничений по КС (например, склонность к локальным видам коррозии), КСС с их высокими механическими и технологическими свойствами широко применяются в химической и нефтехимической, текстильной, бумажной, атомной, фармацевтической, пищевой, винной и других отраслях промышленности.

Химический состав сталей соответствует стандартам, обозначаемым для различных стран производителей следующим образом: ГОСТ — Россия; AISI — США; B. S. 970 — Великобритания; A. F. N. O. R. — Франция; DIN 17007 — Германия (ФРГ); SIS — Швеция; MSZ — Венгрия; CSN — Чехия. В Японии специального стандарта на коррозионно-стойкие стали нет; химический состав сталей оговаривается в стандартах на соответствующий вид металлопродукции.

Традиционно используются стали трех классов: ферритные, мартенситные и аустенитные, реже двухфазные.

Аустенитные КСС являются крупнейшей группой в семействе всех нержавеющей сталей и представляют 60–70 % мирового потребления. Они обычно содержат 16–25 % Cr, 6–14 % Ni, иногда 2–6 % Mo и небольшое количество других элементов. Недостатком аустенитных сталей является подверженность питтинговой коррозии в хлоридных растворах и в определенных условиях — коррозионному растрескиванию под напряжением. Однако аустенитные КСС очень широко применяют в различных областях техники, включая строительство и автомобилестроение, а также в качестве конструкционного материала в пищевой и химической промышленности для сред слабой и средней агрессивности.

Все более популярными становятся высокоазотистые аустенитные стали, поскольку они обеспечивают большую прочность, пластичность и стойкость к питтинговой коррозии. Азот может также привести к образованию более мелкого аустенитного зерна.

Промышленные *ферритные КСС* могут быть классифицированы как Fe–Cr-сплавы, содержащие 12–30 % Cr, которые используются при высоких температурах как жаростойкий материал для котельных труб и турбинных лопаток. С точки зрения использования в качестве КС-материала, ферритные стали уступают своим аустенитным аналогам по следующим причинам: отсутствия пластичности, плохой свариваемости, восприимчивости к хрупкости (хрупкость 475 °С, например), чувствительности к надрезу и плохой деформируемости. Кроме того, Cr-стали, как правило, не пассивируются в восстановительной кислой среде, а высокохромистые ферритные стали известны своей хрупкостью и хрупким разрушением при хрупковязком переходе. Тем не менее ферритные КСС, при определенных обстоятельствах, например в Cl-содержащих средах, могут иметь более высокую коррозионную стойкость, чем аустенитные, когда их эквивалент сопротивления питтинговой коррозии (PREN) превышает 35. Суперферритные КСС с высоким содержанием хрома и некоторым количеством молибдена обладают превосходной стойкостью к питтинговой коррозии. К тому же ферритные стали удовлетворительно обрабатываются механически без использования свинца. Кроме того, ферритные стали имеют высокую теплопроводность, меньшее по сравнению с аустенитными КС-сталями тепловое расширение и не очень восприимчивы к коррозионному растрескиванию под напряжением.

Ферритные стали применяют для изготовления изделий, работающих в окислительных средах (например, в растворах азотной кислоты), для бытовых приборов, в пищевой, легкой промышленности и для теплообменного оборудования в энергомашиностроении.

Мартенситные КСС обычно содержат 12–17 % Cr; 0–4 % Ni и 0,1–1,0 % C ($C < 0,015\%$ для супермартенситных). Твердость сталей мартенситного класса в основном зависит от углерода, в то время как прокаливаемость и специальные свойства — от других легирующих элементов, таких как Mo, V, Nb, Al и Cu. В частности, молибден улучшает стойкость к питтинговой коррозии, а медь — обрабатываемость.

Стали мартенситного класса используются в различных областях техники, например, в качестве материала хирургического инструмента, столовых приборов, подшипников, компрессоров, бритв и т. д.

Без преувеличения можно сказать, что в нашей повседневной жизни мы встречаем нержавеющую сталь повсюду. Использование КСС варьируется от домашней утвари, такой как кастрюли, до очень дорогих элементов техники, таких как пропеллеры и оболочки космических аппаратов. Но, несмотря на то что КСС являются проверенным временем материалом, все еще есть много возможностей для их совершенствования. Исследования и разработки этих сталей активно ведутся по всему миру. Поиск по ключевым словам «stainless steel» в популярных базах данных покажет множество недавних публикаций, что является свидетельством многолетнего неугасающего интереса к ним как к одной из актуальных тем научных исследований в мире.

РАЗДЕЛ А. ОСНОВЫ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ

Глава 1. Понятия и определения

1.1. Определение коррозии

Слово «коррозия» происходит от позднелатинского «corrosio» — «разъедание». Коррозию можно определить как разрушение материала в результате химического или электрохимического взаимодействия металла с окружающей средой. Разрушение металла, происходящее по физическим причинам, известно как эрозия, или износ. Химическое воздействие часто сопровождается физическим или механическим разрушением, например, коррозионная эрозия, коррозионная усталость или фреттинг-коррозия. Различают два вида коррозии: химическую и электрохимическую. Примером проявления коррозии является разрушение металлических конструкций в естественных условиях: трубопроводов, кровли зданий, кабелей, мостов, транспорта, оборудования цехов, обшивки судов, емкостей и аппаратов химической, пищевой и других отраслей промышленности, а также окисление металлов при термообработке и др.

КСС эксплуатируют преимущественно в условиях электрохимической коррозии, жаростойкие стали работают в условиях химической коррозии при высоких температурах. В одних случаях продукты коррозии представляют собой тонкую адгезионную пленку, которая может просто окрасить или замутнить металл и действовать как барьер при дальнейшем коррозионном воздействии. В других случаях объемные и рыхлые продукты коррозии не обеспечивают защиты металла.

Коррозия, как одна из самых серьезных проблем промышленности, вызывает ущерб, исчисляемый десятками миллиардов рублей в год. Основной причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов. Металлы, как правило, возвращаются к своим природным состояниям через процессы коррозии.

Состояние всех металлов, полученных из руды, в атмосферных условиях (наличие влаги, кислорода), а также в ряде коррозионных сред (растворах кислот и солей) термодинамически неустойчиво, т. к. в результате коррозии их свободная энергия (ΔG) уменьшается и тем сильнее, чем выше склонность металла к коррозии.

1.2. Электрохимическая природа коррозии

Электрохимическая коррозия (ЭХК) — это процесс, приводящий к переходу металла из металлического состояния в ионное. Возмож-

ность этого процесса характеризуется изменением свободной энергии при протекании соответствующей коррозионной реакции в данных условиях. Термодинамическую нестабильность металла в растворе электролита, т. е. возможность его ЭХК, можно оценить по стандартному электродному потенциалу E° . Этот потенциал обусловлен химической природой металла и определяется в нормальных условиях (при температуре 25 °С и давлении 0,1 МПа) по отношению к потенциалу водородной ячейки, которому присваивается нулевое значение. Все металлы в табл. 1.1 разделены по значениям потенциалов на пять групп термодинамической устойчивости. Более активные металлы находятся в верхней части группы и демонстрируют более сильную тенденцию к растворению по сравнению с теми, что находятся внизу. Металл, находящийся выше в ряду, будет анодом по отношению к нижележащему.

Коррозия сопровождается потоком электричества между определенными участками металлической поверхности через электролит, в качестве которого может выступать любой раствор, содержащий ионы. Чистая вода, например, содержит положительно заряженные ионы водорода (H^+) и отрицательно заряженные гидроксильные ионы (OH^-) в равных количествах. Электролитом может быть влага, пресная вода, соленая вода, кислотные или щелочные растворы любой концентрации. Чтобы замкнуть электрическую цепь, нужны два электрода — анод и катод, и они должны быть соединены — обычно достаточно просто их контакта. Электроды могут представлять собой два разных металла, или они могут быть разными областями на одном и том же куске металла. Для того чтобы электричество текло, должна существовать разность потенциалов между электродами.

Обычно электрохимическая коррозия развивается в результате работы множества короткозамкнутых гальванических элементов (рис. 1.1), причиной возникновения которых является неоднородность поверхности металлических сплавов. Она связана с различными факторами, главным из которых являются: концентрационная неоднородность (например, ликвация); свойства границ зерен; присутствие различных включений; анизотропность отдельных кристаллитов; несплошность и различный состав поверхностных пленок; неоднородность деформаций и напряжений в сплаве. Имеются также многочисленные внешние факторы, ответственные за гетерогенность поверхности металла (различная концентрация ионов в электролите, разные температуры, неравномерность внешнего электрического поля или аэрации электролита и др.).

Таблица 1.1

Ряд стандартных электродных потенциалов (E°) и термодинамическая характеристика коррозионной стойкости металлов*

Характеристика термодинамической стабильности металла	Электродная реакция металла*	E° , В	Характеристика термодинамической стабильности металла	Электродная реакция металла	E° , В
Группа 1			Группа 3		
Повышенная нестability (корродируют даже в нейтральных водных средах, не содержащих O_2 и окислителей)	Li — e	—3,045	Промежуточная стабильность (в отсутствие O_2 и окислителей стойки в нейтральных и кислых средах)	Sn — $4e$	+0,007
	Rb — e	—2,925		Bi — $3e$	+0,216
	K — e	—2,925		Sb — $3e$	+0,240
	Cs — e	—2,923		Re — $3e$	+0,300
	Ba — $2e$	—2,900		As — $3e$	+0,300
	Sr — $2e$	—2,890		Cu — $2e$	+0,337
	Ca — $2e$	—2,870		Co — $3e$	+0,418
	Na — e	—2,714		Cu — e	+0,521
	La — $3e$	—2,520		Rh — $2e$	+0,600
	Ce — $3e$	—2,480		Ti — $3e$	+0,723
	Y — $3e$	—2,372		Pb — $4e$	+0,784
	Mg — $2e$	—2,372		Hg — e	+0,789
	Sc — $3e$	—2,080		Ag — e	+0,799
	Be — $2e$	—1,850		Rh — $3e$	+0,800
	Hf — $4e$	—1,700			
	Al — $3e$	—1,660	Группа 4		
	Ti — $2e$	—1,630	Высокая стабильность (не корродируют в нейтральных средах в присутствии O_2 , могут корродировать в кислых средах с O_2 или окислителями)	Hg — $2e$	+0,854
	Zr — $4e$	—1,530		Pd — $2e$	+0,987
	Ti — $3e$	—1,210		Ir — $3e$	+1,156
	V — $2e$	—1,180		Pt — $2e$	+1,190
	Mn — $2e$	—1,180			
	Te — $3e$	—1,140	Группа 5		
	Nb — $3e$	—1,100	Полная стабильность, стойкость в кислых средах с O_2 (могут растворяться в кислых средах с окислителями и комплексообразователями)	Au — $3e$	+1,500
	V — $3e$	—0,876		Au — e	+1,680
	Zn — $2e$	—0,762			
	Cr — $3e$	—0,740			
	Ga — $3e$	—0,530			
	Fe — $2e$	—0,440			
Группа 2					
Средняя нестability (стойки в нейтральных средах без O_2 , в кислых средах могут корродировать и в отсутствии O_2)	Cd — $2e$	—0,402			
	In — $3e$	—0,342			
	Ti — e	—0,336			
	Mn — $3e$	—0,283			
	Co — $2e$	—0,277			
	Ni — $2e$	—0,250			
	Mo — $3e$	—0,200			
	Ge — $4e$	—0,150			
	Sn — $2e$	—0,136			
	Pb — $2e$	—0,126			
	W — $2e$	—0,110			
	Fe — $3e$	—0,037			

* Электродные реакции $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$ обозначены сокращенно: M — ne.

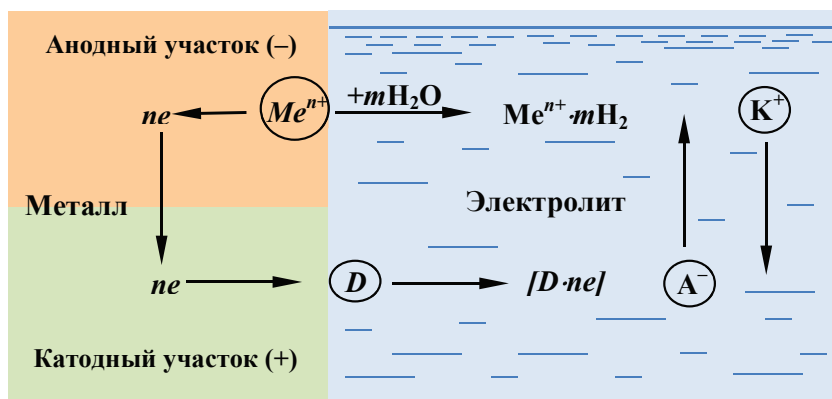


Рис. 1.1. Короткозамкнутый гальванический элемент

Локальная неоднородность обуславливает *электрохимическую гетерогенность* поверхности металла, где есть аноды и катоды. Причины и уровень локализации могут быть разные:

- макронеоднородность, вызывающая коррозию участков поверхности металла в результате стабильно работающих гальванических элементов (контактная коррозия разных металлов, подземная коррозия трубопроводов, поверхность которых находится в зонах различной аэрации грунта кислородом);
- микронеоднородность, вызывающая структурно-избирательную коррозию при зафиксированных анодах и катодах (травление шлифов, межкристаллитная коррозия сталей);
- субмикронеоднородность, приводящая к общей коррозии при флуктуации анодных и катодных участков на поверхности металлов и имеющая условно гомогенный механизм коррозии (ямки травления при выходе дислокаций на поверхность деформированного металла, обесцинкование латуней).

Электрохимическое растворение металлов состоит из 3 процессов:

- анодного — образования гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на аноде: $ne \leftarrow ne \cdot Me^{n+} \xrightarrow{mH_2O} Me^{n+} \cdot m \cdot H_2O$;
- перетекания электронов от анода к катоду по металлу и перемещения катионов и анионов в электролите;
- катодного — присоединения электронов окислителем по реакции $D + ne \rightarrow [D \cdot ne]$.

На аноде положительно заряженные атомы железа отделяются от твердой поверхности и диффундируют в раствор в виде положительных ионов, а отрицательные заряды в виде электронов остаются в металле. На катоде электроны встречаются и нейтрализуют некоторые положительно заряженные ионы — окислители (*деполяризаторы*), например, водорода, которые достигли поверхности через электролит: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. При потере заряда положительные ионы снова становятся нейтральными атомами и объединяются для образования газообразного водорода. Таким образом, по мере продолжения этого процесса, на аноде происходит окисление и коррозия железа, а на катоде — выделение водорода. Количество растворяющегося металла пропорционально числу протекающих электронов, которое в свою очередь зависит от потенциала и сопротивления металла.

Коррозия с *водородной деполяризацией* — основным процесс коррозии металлов в кислых ($\text{pH} < 7$) средах, но для достаточно электрохимически отрицательных в ряду стандартных электродных потенциалов металлов (магний, кальций, активированный алюминий) — также и в нейтральных средах. Коррозия в нейтральных и щелочных средах ($\text{pH} \leq 7$) при растворении кислорода в электролите протекает с *кислородной деполяризацией*: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$. Это наиболее типичный катодный процесс при коррозии металлов в естественных условиях. Эффект коррозии (растворение металла) наблюдается преимущественно на анодных участках поверхности.

1.3. Пассивность металлов

Реальная скорость коррозии металлов определяется не только их термодинамической устойчивостью, но и торможением этого процесса, связанного с поляризацией электродных процессов. Поляризация может наблюдаться на анодных или катодных участках поверхности металла. Наиболее сильное торможение анодного процесса вызывается *пассивацией* — состоянием повышенной КС металла или сплава (когда с термодинамической точки зрения они вполне реакционно-способны).

Возможность пассивации оценивается экспериментально, при снятии анодных поляризационных кривых — зависимостей тока коррозии от потенциала поляризации.

Все КСС и сплавы пассивируются в рабочих средах, причем наиболее высокой стойкостью обладают те стали, которые имеют более широкий интервал потенциалов пассивации и минимальное значение тока пассивации. Возникновение пассивного состояния зависит от природы металла, свойств внешней среды и действия внешних факторов (концентрация раствора, температура, механические напряжения и т. д.). Из многих теорий наиболее обоснованной следует считать адсорбционно-пленочную теорию, согласно которой торможение анодного процесса растворения (ионизации) металла обусловлено образованием на его поверхности тонких адсорбционных, а чаще и более утолщенных слоев оксидной или гидроксидной природы. Механизм пассивации может сильно изменяться: от адсорбции кислорода на активных центрах поверхности через образование сплошных хемосорбционных слоев кислорода и их утолщения до защитных барьерных слоев, а иногда и до более утолщенных слоев оксида.

Для некоторых металлов (например, хрома) возможно наступление нового активного анодного растворения при достаточно высоких потенциалах поляризации. Это явление называется *транспассивностью*, или *перепассивацией*, и связано с образованием в данных условиях оксидов высшей валентности, которые легко растворяются и не образуют защитных поверхностных пленок.

На скорость и механизм коррозионных процессов, в т. ч. на пассивацию металлов, большое влияние могут оказывать такие внешние факторы, как температура, давление среды, напряжение, скорость потока жидкости или газа, наличие трения, кавитации, облучения. К примеру, коррозия конструкционных материалов под действием реакторных облучений может ускоряться по двум причинам: вследствие изменения свойств самого материала, когда ускорение коррозии наблюдается в связи с ухудшением защитных свойств поверхностных пленок под действием облучения, и вследствие изменения свойств теплоносителя, когда, например, в результате разложения воды и образования атомарных кислорода и водорода изменяется рН среды и скорость коррозии.

Пластическая и упругая деформации, возникновение различных напряжений, трение, повышение температуры и давления среды также способствуют нарушению пассивного состояния сталей.

Глава 2. Локальные виды коррозии

В зависимости от свойств среды и условий взаимодействия различают следующие виды коррозии: атмосферную, морскую, подземную, контактную, биокоррозию и др.; в зависимости от характера разрушения — равномерную, избирательную, питтинговую, щелевую, межкристаллитную, ножевую и др.

Когда вся поверхность металла подвергается коррозионной атаке в одинаковой степени, она известна как *равномерная коррозия*. Этот тип не характерен для металлов, поскольку они редко настолько однородны, чтобы поверхность равномерно растворялась. В то же время сильно локализованная коррозия при относительно малых общих потерях массы металла может вывести конструкцию из строя. Поэтому при оценке стойкости конструкционного материала следует учитывать не только сохранение массы сплава, но и назначение конструкции. Так, равномерная коррозия для пар трения различных механизмов нежелательна, а питтинговая коррозия опасна для емкостей ядовитых веществ, поскольку может привести к их перфорации и др.

При добавлении в среды, вызывающие пассивность КС-сталей, некоторого количества ионов Cl^- или Br^- , последние начинают проявлять склонность к локальной коррозии с образованием глубоких язв — питтингов. Аналогичное действие вызывает тиосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В растворах, которые не пассивируют металл, например в деаэрированных (без растворенного O_2) растворах хлоридов щелочных металлов, в неокислительных растворах хлоридов таких металлов, как Sn или Ni, или в окислительных растворах хлоридов металлов при низких pH, питтинг не наблюдается.

2.1. Питтинговая коррозия

Питтинговая (точечная) коррозия (ПК) является примером локальной коррозии, возникающей в результате неоднородности металла и вследствие этого локальной разности потенциалов на поверхности, что вызывает глубокие его изолированные изъязвления. ПК на поверхности металла возникает, например, из-за локализованной коррозии под моллюсками, которые прикрепляются к обшивке судна, погруженного в морскую воду. Образование питтинга на основном металле происходит при нарушении защитного слоя или пассивной плен-

ки. Например, при повреждении хромированного покрытия бампера автомобиля происходит ПК незащищенной стали.

2.1.1. Факторы ПК

Состав среды

На нержавеющих сталях, помещенных в морскую воду, в течение нескольких месяцев развиваются глубокие питтинги. Зарождается питтинг обычно в щелях или в других местах с застойным электролитом (*щелевая коррозия*). Склонность к локальным видам коррозии больше у мартенситных и ферритных сталей, чем у аустенитных. У последних склонность тем ниже, чем выше в них содержание никеля. Аустенитные стали типа Cr18Ni8, содержащие молибден (марки 316, 316L, 317), более стойки в морской воде, однако через 1–2,5 г. и эти сплавы подвергаются щелевой и питтинговой коррозии.

В хлоридных растворах, содержащих такие активные ионы-деполяризаторы, как Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , при комнатной температуре видимые питтинги на поверхности нержавеющих сталей появляются уже за несколько часов. В некоторых случаях такие растворы применяются при ускоренных испытаниях на склонность к питтингообразованию.

Многие анионы, будучи добавлены в хлоридные растворы, в большей или меньшей степени замедляют рост питтинга (ингибиторы). Например, введение 3 % NaNO_3 в 10 % раствор FeCl_3 обеспечивает полную защиту нержавеющей стали Cr18Ni8 как от питтинга, так и от общей коррозии по крайней мере на 25 лет. Следовательно, до тех пор, пока в щелях не произойдет нарушение пассивности из-за недостатка растворенного кислорода или по какой-либо другой причине, локальная коррозия не будет инициироваться в ингибированных растворах сколь угодно долго. Сходный ингибирующий эффект достигается в нейтральных растворах хлоридов (например, NaCl) при добавлении щелочи. Показано, что введение 8 г NaOH на литр азрированного 4 % раствора NaCl при 90 °C — температуре, отвечающей максимальной скорости питтингообразования на поверхности стали 18-8, предупреждает образование питтингов. Введение 1 % Na_2CO_3 в охлаждающие рассолы обеспечивало защиту от питтингов в течение почти пяти лет.

Структура

Питтинг быстрее развивается на нержавеющих сталях с неоднородной структурой. У аустенитной стали склонность к питтингу также

возрастает, если ее подвергнуть кратковременному нагреву до области температур, в которой образуются карбиды (области сенсibilизации).

2.1.2. Теория питтинга

Питтинги на поверхности стали образуются в растворах хлоридов в присутствии кислорода (рис. 2.1). Появление питтинга приводит к образованию активно-пассивного элемента с разностью потенциалов 0,5–0,6 В. Большая плотность тока в таком элементе отвечает высокой скорости коррозии в питтинге, являющемся анодом. В то же время участки сплава, непосредственно прилегающие к питтингу, находятся при потенциалах ниже критического значения. При протекании тока, ионы Cl^- поступают в питтинг, образуя концентрированные растворы MCl_n . В результате их гидролиза раствор в питтинге подкисляется. Высокая концентрация ионов Cl^- и низкое значение pH поддерживает питтинг в активном состоянии.

Рост питтинга прекращается только в том случае, если его поверхность вновь пассивируется и потенциал становится равным потенциалу поверхностей сплава, прилегающих к питтингу.

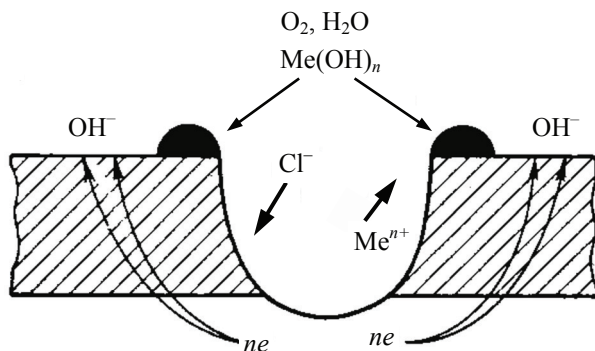


Рис. 2.1. Схема питтинга

Посторонние анионы, такие как SO_4^{2-} , не оказывают существенного влияния; однако растворенный кислород и ионы-пассиваторы, например NO_3 , при попадании в питтинг восстанавливают его пассивность. Возможность пассивации питтинга зависит от таких факторов, как геометрия питтинга и скорость перемешивания раствора.

Для инициации питтинга на полностью пассивной поверхности стали Cr18Ni8, потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$) должен достигнуть крити-

ческого потенциала питтингообразования $E_{\text{пт}}$, который в 3 % растворе NaCl равен 0,21 В. Потенциал воздушно-кислородного электрода при $\text{pH} = 7$ (0,8 В) или окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($E^\circ = 0,77$ В) имеют достаточно положительные значения, чтобы вызвать питтинг. В то же время стандартные потенциалы систем $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ ($E_H^\circ = 0,15$ В), $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ($E_H^\circ = -0,41$ В) меньше $E_{\text{пт}}$, поэтому в деаэрированных хлоридных растворах, содержащих ионы олова или хрома, питтинговая коррозия нержавеющей стали Cr18Ni8 не наблюдается.

Увеличение содержания в нержавеющей сталях Cr, Ni, Mo и Re также приводит к сдвигу потенциала в положительную сторону и повышает устойчивость к питтингу.

2.1.3. Уменьшение или предотвращение ПК

Существует четыре основных способа снижения склонности сталей к питтинговой коррозии.

1) Катодная защита поляризацией до потенциала ниже критического потенциала питтингообразования. Для этого можно применять внешний ток, а также защиту цинковыми, железными или алюминиевыми протекторами в хорошо проводящих средах, например, морской воде. Так, аустенитные КСС, применяемые для сварки малоуглеродистой листовой стали, а также гребные винты из стали Cr18Ni8, установленные на судах из углеродистой стали, не подвергаются ПК.

2) Добавление в хлоридсодержащие среды других анионов, например, OH^- или NO_3^- .

3) Уменьшение концентрации кислорода в хлоридсодержащих средах за счет обеспечения при эксплуатации сталей возможно более низкой температуры. Так, в аэрированном 4 % растворе NaCl максимальная потеря массы стали Cr18Ni8 при ПК наблюдается при 90 °С. Для предотвращения КРН и уменьшения питтинга образования, рабочие температуры в растворах NaCl следует поддерживать ниже 60–80 °С.

2.2. Щелевая коррозия

Щелевая коррозия (ЩК) — это ускоренное растворение на стыке двух металлических деталей в коррозионной среде. Коррозия чаще встречается в щелях и зазорах, в которых задерживается электролит при высыхании на остальной поверхности металла. Коррозия возможна и при полном погружении зазора в электролит.

2.2.1. Причины возникновения ЩК

Ускоренная атака среды может произойти из-за разницы в концентрации кислорода, растворенного в электролите: он имеет относительно легкий доступ к внешней стороне стыка, которая является катодом, а металл в соединении — анодом (рис. 2.2, а).

Отложение нерастворимого коррозионного продукта вокруг анодного центра играет роль экрана для кислорода, что приводит к его низкой концентрации и увеличению электродного потенциала поверхности металла в этом месте. Если этот процесс продолжается, под продуктами коррозии образуется питтинг, поскольку коррозия всегда происходит в области дефицита кислорода.

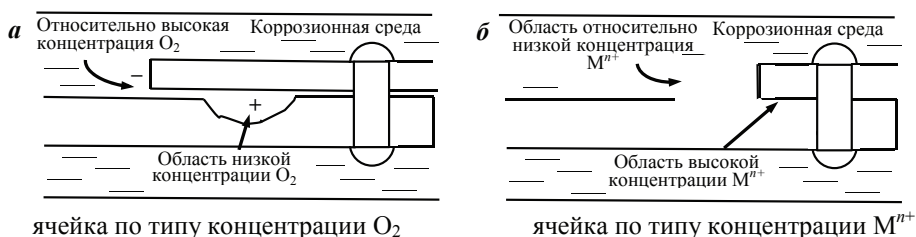


Рис. 2.2. Щелевая коррозия, вызванная разной концентрацией:

а — O_2 и б — M^{n+}

(коррозия имеет место там, где есть дефицит в O_2 или M^{n+} [2])

В зазоре также может создаваться избыток ионов металла, а на наружных участках поверхности — дефицит этих ионов. В результате этого коррозия может происходить в области дефицита ионов металла на краю стыка деталей, как показано на рис. 2.2, б. Лучший способ избежать такой коррозии — полностью устранить зазоры и щели, изменив конструкцию, или заполнить покрытием опасные с точки зрения ЩК стыки.

2.2.2. Закономерности проявления ЩК

Образованию питтинга в результате ЩК способствует присутствие на поверхности нержавеющей стали органических и неорганических пленок или морских организмов, которые частично экранируют поверхность от доступа кислорода. Щелевая коррозия будет меньше проявляться в движущейся с некоторой скоростью относительно поверхности металла морской воде. При этом вся поверхность будет контактировать с аэрированной водой и равномерно пассивироваться.

ЩК подчиняется тем же закономерностям, что и ПК: чем выше электрическая проводимость электролита и больше площадь катодной поверхности вне зазора, тем выше скорость растворения металла-анода внутри него. Однако инициация ЩК не связана с достижением критического потенциала питтингообразования $E_{пт}$. Она зависит только от факторов, влияющих на нарушение пассивности внутри щели, которое может произойти, например, из-за уменьшения концентрации в ней растворенного кислорода вследствие протекания незначительной общей коррозии сплава. В таком случае образуется элемент дифференциальной аэрации и в щели накапливаются кислые продукты коррозии (в результате анодной реакции). Подобные изменения в составе электролита существенно способствуют нарушению пассивности. Они приводят к возникновению еще большей разности потенциалов между активным металлом в щели и пассивной поверхностью вне ее. Эти процессы аналогичны происходящим в элементе, который образуется при питтинговой коррозии. Согласно указанному механизму инициации ЩК, для ее протекания присутствие хлор-ионов необязательно. Это подтверждается тем фактом, что ЩК имеет место не только в растворах хлоридов, но и сульфатов, нитритов, ацетатов и др.

2.2.3. Способы предотвращения ЩК

Для предотвращения ЩК с успехом используют *катодную защиту*. С ее помощью прилегающий к щели сплав поляризуют до стационарного потенциала активной (не пассивной) поверхности сплава. Это требование выглядит более жестко по сравнению с мерами, необходимыми для предупреждения питтинга, когда достаточно поляризовать сплав до потенциала ниже критического потенциала питтингообразования.

Предупреждению или уменьшению щелевой коррозии способствуют те легирующие элементы сплава, которые помогают сохранить пассивность при низкой концентрации в среде растворенного кислорода и наличии кислых продуктов коррозии. К этой категории относятся добавки молибдена к нержавеющей стали Cr18Ni8 (марка 316).

Существует три основных способа уменьшения ЩК:

- 1) устранение зазоров между металлическими деталями (или между металлами и неметаллами); периодическое удаление загрязняющих поверхность пленок с помощью щелочных растворов и металлических щеток или другими методами;

2) устранение застойных зон; обеспечение циркуляции, перемешивания и аэрирования электролита, контактирующего с нержавеющими сталями; поддержание одинакового состава электролита на всех участках металлической поверхности;

3) катодная защита — наилучший эффект достигается при поляризации до значения коррозионного потенциала активного металла в зазоре или щели. Достижение этого значения потенциала уменьшает коррозию, но не устраняет ее полностью. В морской воде для изготовления «жертвенных» анодов успешно применяют железо и другие менее благородные металлы.

2.3. Фреттинг-коррозия

2.3.1. Проявление ФК

Фреттинг-коррозия (ФК) является распространенным типом поверхностного повреждения, вызванного вибрацией, что приводит к ударам или трению на поверхности тесно подогнанных, сильно нагруженных деталей. Такая коррозия распространена на поверхностях зажимов или прессов, шлиц, шпоночных пазов и плотно прилегающих деталей, подверженных мгновенному относительному перемещению. ФК разрушает подшипники, изменяет их размеры и снижает усталостную прочность. Данный тип коррозии является коррозионно-механическим явлением.

Когда две детали притираются друг к другу, сжимающие усилия заставляют отдельные частички поверхности «свариваться». При непрерывном легком движении они отрываются от контактирующей поверхности и химически реагируют с атмосферой, образуя продукты коррозии в виде порошка в соединении.

2.3.2. Способы предотвращения ФК

Существует несколько способов устранения ФК. Наиболее очевидным способом является удаление источника вибрации за счет более плотного зажима или более жесткого монтажа. Другие методы включают в себя повышение твердости сопрягаемых поверхностей, вставку резиновых прокладок в соединение (для поглощения вибрации), смазывание сухой средой (дисульфид молибдена, удерживаемый в каком-то связующем веществе) и герметизацию всей площади материалом, таким как резиновый цемент для изоляции от атмосферы. Упрочняющей обработки, такие как азотирование, дробеструйная обработка,

поверхностная прокатка, хромирование или индукционное упрочнение, уменьшают вероятность разрушения в результате ФК.

2.4. Межкристаллитная коррозия

Межкристаллитная коррозия (МКК) — один из наиболее опасных и распространенных видов локальной коррозии, при которой существует разность потенциалов между границами зерен и объемом зерен. Данный тип коррозии обычно имеет место в том случае, когда происходит выделение фазы из твердого раствора. Поскольку выделение обычно происходит быстрее на границах зерен, материал вблизи границы зерен обедняется легирующим элементом, создавая разность потенциалов для предпочтительного растворения приграничных зон сплава (рис. 2.3). Часто визуальный осмотр детали не выявляет степени повреждения, и в большинстве случаев основной ущерб отражается на механических свойствах.

МКК наблюдается в Cr- и Cr–Ni-сталях, сплавах на основе Ni, Cu, Al и др. и приводит к резкому снижению прочности и пластичности сплава, что может вызвать преждевременное разрушение конструкции. Термическая обработка, в результате которой сплав приобретает чувствительность к МКК, называется *провоцирующей термической обработкой*, или *сенсibilизацией*.

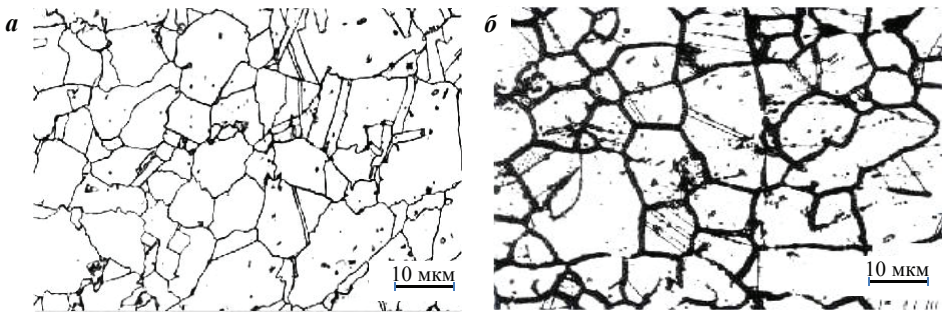


Рис. 2.3. Микроструктура стали 08X18H10:
а — исходная структура; б — структура после МКК

При высоких температурах (например, при 1050 °С) углерод почти равномерно распределен в сплаве, однако в области температур сенсibilизации (или при несколько более высоких температурах) он быстро диффундирует к границам зерен, где соединяется пре-

имущественно с хромом с образованием карбидов хрома (например $M_{23}C_6$, в котором М обозначает хром и небольшое количество железа). В результате этого процесса прилегающие к границам зерен участки сплава обедняются хромом. Его содержание может упасть ниже 12 %, необходимых для поддержания пассивности. В местах выделения карбидов, химический состав сплава меняется, и это изменение состава распространяется от границы зерен на небольшое расстояние к центру зерна. В результате этого на протравленной поверхности наблюдается уширение границ зерен. В сплаве, обедненном хромом, образуются гальванические элементы с заметной разностью потенциалов. Зерна представляют собой катодные участки большой площади по сравнению с небольшими анодными участками границы зерен. Протекание электрохимических процессов приводит к сильной коррозии вдоль границ зерен и проникновению агрессивной среды в глубь металла.

2.4.1. Механизм МКК

В коррозионно-стойких Cr- и Cr–Ni-сталях и Ni-сплавах можно выделить три основных механизма межкристаллитной коррозии:

- 1) коррозия, связанная с обеднением приграничных областей зерен элементами, обуславливающими стойкость материала в данной среде;
- 2) коррозия, связанная с низкой химической стойкостью выделяющихся по границам зерен фаз;
- 3) коррозия, вызванная сегрегацией по границам зерен поверхностно-активных элементов, снижающих стойкость основы в данной среде.

Указанные механизмы МКК могут действовать в различных сталях одновременно, но обычно определяющее влияние на скорость коррозии оказывает какой-то один.

В хромистых сталях ферритного класса МКК проявляется после высокотемпературного нагрева и быстрого охлаждения, например такие условия могут быть при сварке. Склонность таких сталей к МКК устраняется отжигом. Наиболее вероятным механизмом МКК является первый (рис. 2.4) — обеднение приграничных областей хромом при выделении богатых хромом карбидов $Cr_{23}C_6$, которое происходит даже при быстром охлаждении сталей.

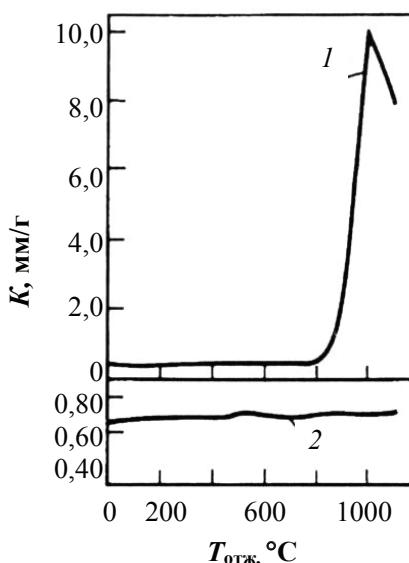


Рис. 2.4. Влияние температуры нагрева ферритной стали 10X17 на склонность к МКК в 65 %-й кипящей HNO_3 после быстрого (1) и медленного (2) охлаждения [3]

Положительное влияние последующего отжига объясняется созданием условий для диффузии и выравнивания состава сплава во всем объеме зерна.

Установлено, что стали, имеющие очень низкое содержание углерода и азота ($\text{C} + \text{N} \leq 0,01 \dots 0,015 \%$) и повышенное содержание хрома, менее склонны к МКК. Положительное влияние оказывает стабилизация ферритных сталей сильными карбидообразующими элементами (Ti, Nb, V, Ta), которые, образуя специальные карбиды и нитриды, связывают углерод и азот, снижают их содержание в твердом растворе и препятствуют образованию высокохромистых фаз.

2.4.2. МКК ферритных сталей

Сенсибилизация ферритных нержавеющих сталей наблюдается при температурах, превышающих 925°C ; стойкость к межкристаллитной коррозии восстанавливается при кратковременном (10–60 мин) нагреве при $650\text{--}815^\circ\text{C}$. Следует отметить, что эти температурные интервалы заметно отличаются от соответствующих интервалов для аустенитных нержавеющих сталей. Для ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию ферритных, как и аустенитных сталей, применяют ки-

пющий раствор $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ или 65 % HNO_3 . Скорость межкристаллитной коррозии и степень поражения сталей обоих классов в этих растворах примерно одинаковы. Однако в сварных изделиях ферритных сталей разрушение происходит как в области, непосредственно прилегающей к месту сварки, так и в самом сварном шве, а в аустенитных сталях разрушение локализовано в околошовной зоне.

Точечная сварка, при которой металл быстро нагревается в результате кратковременного протекания электрического тока и затем быстро охлаждается, не вызывает сенсibilизации. В то же время электродуговая сварка может представлять опасность, причем степень разрушений увеличивается с возрастанием времени нагрева и особенно при сварке массивных изделий. Опасные температуры достигаются в нескольких миллиметрах от места сварки, в котором металл нагревается до температуры плавления или выше. При контакте с агрессивной средой, разрушение сварного шва аустенитной КСС, называемое *ножевой коррозией*, протекает не в сварном шве, а рядом — в зоне термического влияния.

Содержание хрома в ферритных сталях независимо от того, высокое оно или низкое (16–28 % Cr), не оказывает существенного влияния на склонность к межкристаллитной коррозии.

Как и для аустенитных сталей, полезное влияние на сопротивление МКК ферритных сталей оказывает низкое содержание углерода, однако критическое значение содержания углерода у таких сталей значительно ниже. Так, ферритная нержавеющая сталь 430, содержащая всего 0,009 % C, проявляет склонность к межкристаллитной коррозии. Только дополнительное обезуглероживание малоуглеродистых сталей с 16 или 24 % Cr, которое проводили в атмосфере водорода при 1300 °C в течение 100 ч, позволило обеспечить стойкость к этому виду коррозии при испытаниях в растворе $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$. Отмечается, что стойкостью обладает также малоуглеродистый (порядка 0,002 % C) сплав железа с 25 % Cr.

Легирование титаном, в 8 и более раз превышающем содержание углерода, обеспечивает устойчивость к МКК в растворе CuSO_4 , но не в кипящей 65%-й HNO_3 . Установлено, что аналогичное влияние оказывает и добавление в сплав ниобия; лишь описанная выше термическая обработка в водороде оказалась эффективным способом, предотвращающим разрушение в HNO_3 . Однако введение именно ниобия (а не титана) в количестве $8 \cdot (\text{C} + \text{N})$ % сводит к минимуму межкри-

сталлитную коррозию сварных швов в кипящем 65%-м растворе HNO_3 , т. к. карбиды TiC , образующиеся на границах зерен, в значительной степени взаимодействуют с HNO_3 , а карбиды NbC , хотя также накапливаются на границах зерен, этим свойством не обладают.

В описанных выше малоуглеродистых нержавеющей Cr-Mo -сталей концентрация углерода в некоторых случаях превышает 0,01 %, но они не подвержены межкристаллитной коррозии благодаря присутствию молибдена, который замедляет диффузию углерода и азота, а также влиянию титана и ниобия, которые предпочтительнее, чем хром, взаимодействуют с углеродом и азотом.

МКК ферритных, как и аустенитных, сталей происходит вследствие обеднения границ зерен хромом. Различия в температурах и времени, необходимых для сенсibilизации этих сталей, объясняются более высокими скоростями диффузии углерода, азота и хрома в ферритной объемноцентрированной кубической решетке по сравнению с аустенитной гранецентрированной. В соответствии с этим карбиды и нитриды хрома, которые растворены при высокой температуре в α -твердом растворе, при охлаждении ниже 950 °С, быстро (в течение нескольких секунд) выпадают по границам зерен. При этом в прилегающих участках сплава содержание хрома падает ниже значений, требуемых для нержавеющей сталей. И, как следствие, эти участки корродируют с большей скоростью, чем зерна. Высокая скорость диффузии хрома объясняет восстановление стойкости ферритных сталей к межкристаллитной коррозии при нагреве в течение нескольких минут при 650–815 °С (по сравнению с неделями и месяцами, необходимыми для восстановления стойкости аустенитных сенсibilизированных КС-сталей). В результате такой обработки сплав приобретает в области границ зерен состав, характерный для данной стали.

2.4.3. МКК аустенитных сталей

Склонность к МКК аустенитных КСС после быстрого охлаждения от температур, обеспечивающих достаточно полное растворение карбидных фаз и переход углерода в γ -твердый раствор, может и не проявляться, т. к. растворимость углерода в аустените значительно выше, чем в феррите. Нагрев стали благодаря высокой диффузионной подвижности атомов углерода создает условия для выделения карбидов хрома и способствует проявлению МКК. Эти условия создаются в температурно-временном интервале сенсibilизации сплава.

На рис. 2.5 показана схема развития склонности сталей к МКК: кривая 1 показывает время, в течение которого сталь еще не склонна к МКК; кривая 2 — время, при котором МКК уже не проявляется. Температурная область, в которой проявляется межкристаллитная коррозия, составляет 450–850 °С для аустенитных сталей. Кривая 1 имеет характерную для кинетики выделения карбидов с-образную форму, свидетельствующую о том, что необходимое для протекания диффузии хрома к границам зерен и подавления склонности к МКК (кривая 2) время тем меньше, чем выше температура.

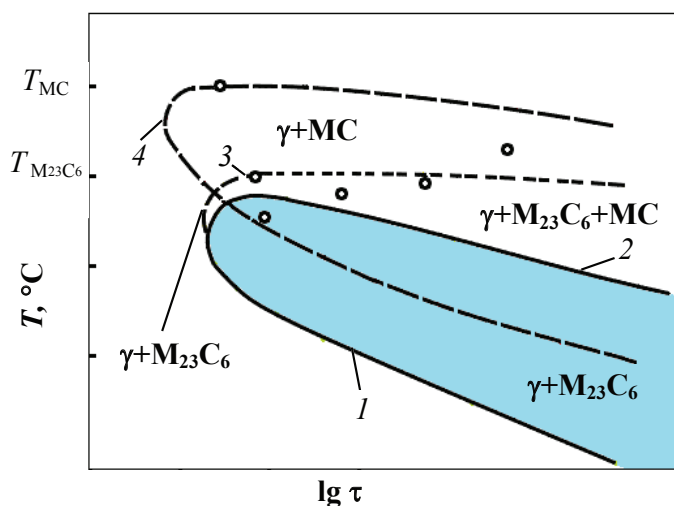


Рис. 2.5. Зависимость склонности аустенитных сталей к МКК от выпадения карбидов:

кривая 1–3 — у нестабилизированных сталей и 1–2 — у стабилизированных сталей (область закрашена); 4 — область выпадения карбидов MC; $T_{M_{23}C_6}$ и T_{MC} — температуры растворения карбидов $M_{23}C_6$ и MC [4]

Стали, легированные сильными карбидообразующими элементами (титаном, ниобием), называются *стабилизированными*. У них температурный интервал выделения карбидов условно можно разделить на две области: кривые 1 и 3 ограничивают области выделения и растворения карбидов $M_{23}C_6$, кривая 4 — область выделения и растворения специальных карбидов типа MC. Кривая 1–3 ограничивает область выпадения карбидов MC и $M_{23}C_6$. Таким образом, кривая 1–2 — область склонности стабилизированных аустенитных сталей к МКК (закрашена); 1–3 — область склонности нестабилизированных аустенитных

сталей к МКК. Существенно, что в области выделения только карбидов МС склонность к МКК не проявляется.

Образование σ -фазы обычно происходит при длительных выдержках и, по мнению автора [4], не влияет на стойкость к МКК карбидного типа, т. к. она выделяется в области температур высокой диффузии атомов, и уже при кратковременном нагреве возможное обеднение хромом может быть выравнено.

Элементы, повышающие активность углерода (Ni, Co, Si), способствуют развитию этого вида коррозии. Так, повышение содержания никеля в сталях уменьшает выдержку, после которой появляется склонность к МКК (рис. 2.6). При содержании никеля 33,9 % в сталях с 0,03 % С и 20 % Cr склонность их к МКК сохраняется даже при 30-кратном по отношению к углероду содержании титана. Влияние никеля связывают с уменьшением растворимости углерода в высоконикелевом аустените, в результате чего карбиды в большем объеме выделяются по границам зерен, приводя к большему обеднению прилегающих участков хромом.

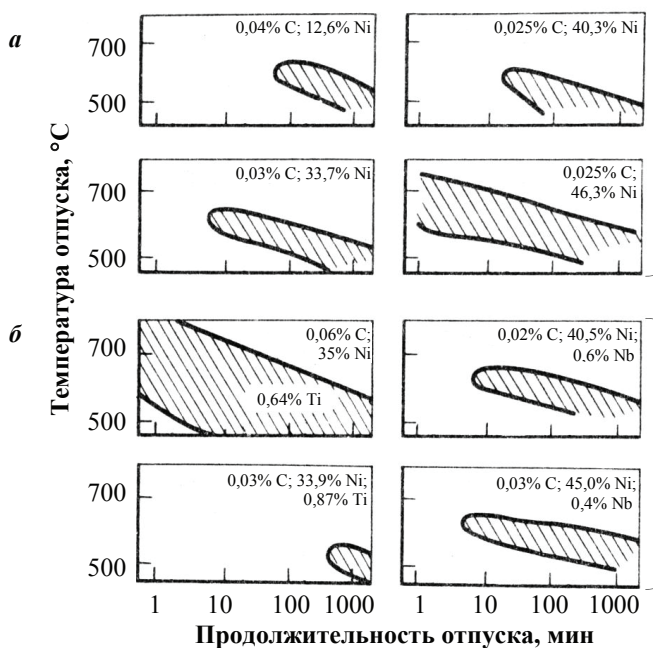


Рис. 2.6. Влияние никеля на склонность к МКК сталей 20Cr–Ni (а), стабилизированных ниобием и титаном (б) (заштрихованы области проявления МКК [7])

Элементы, снижающие активность углерода (Mn, Mo, W, V, Nb), препятствуют ее развитию. КСС с 5–14 % марганца, например, после отпуска в зоне опасных с точки зрения МКК температур подвергаются более интенсивной МКК, чем без марганца.

Поскольку коррозионную стойкость сталей связывают с карбидными реакциями, очевидно, что содержание углерода и его термодинамическая активность в аустените определяют склонность сталей к МКК. В аустенитных коррозионно-стойких сталях МКК может проявляться и при очень малом содержании углерода (менее 0,006 % [5]), при увеличении которого склонность стали к МКК усиливается (рис. 2.7). Из рисунка видно, что наличие углерода в стали типа Cr18Ni10 в количестве 0,080 % создает температурно-временной интервал абсолютной склонности стали к МКК (примерно до 900 °С). Следует отметить, что при закалке стали скорость охлаждения V_A предпочтительнее скорости V_B .

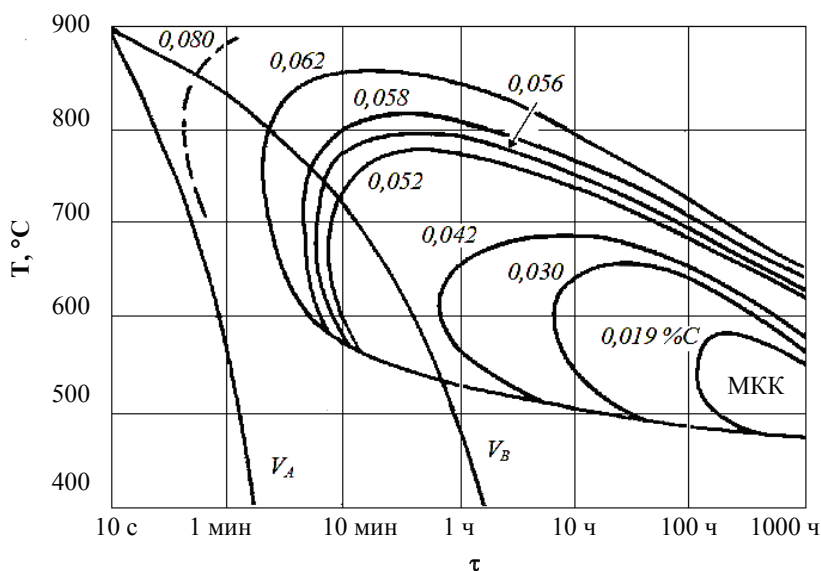


Рис. 2.7. Кривые чувствительности аустенитной стали типа Cr18Ni10 к МКК в зависимости от содержания углерода [5]

Минимальное содержание углерода, не вызывающее склонности к МКК и допускающее, например, сварку достаточно больших сечений, составляет 0,03 %. Для устранения склонности к МКК при большем содержании углерода вводят, как уже упоминалось, сильные

карбидообразователи титан или ниобий, иногда тантал, которые связывают углерод, предотвращая образование карбидов хрома.

Хром повышает стойкость Cr–Ni-сталей к МКК. При увеличении его содержания с 18 до 22 % количество углерода в сталях может быть увеличено с 0,02 до 0,06 % при сохранении их стойкости к МКК, т. к. зоны вокруг выделившихся карбидов Cr_{23}C_6 в меньшей степени обедняются хромом.

Азот, обычно присутствующий в промышленных сплавах в количестве нескольких сотых процента, не так сильно способствует разрушению, как углерод. Меньшее влияние азота отчасти связано с тем, что нитриды образуются более равномерно по всему зерну или вдоль границ зерен в виде островков, а не сплошной цепочки. Это позволяет составу приграничных участков быстро выравниваться за счет диффузионно-подвижного азота из промежутков между нитридами. Выпадение карбидов происходит в виде непрерывных цепочек с образованием обедненной хромом приграничной зоны. Содержание азота до 0,1 % в низкоуглеродистых (0,03 %) сталях типа Cr16Ni10 и Cr16Ni10Mo2,5 благоприятно для них с точки зрения МКК, т. к. зарождение и рост карбидов хрома тормозятся.

На склонность коррозионно-стойких сталей к МКК значительное влияние оказывает величина зерна: крупнозернистая структура является более склонной к межкристаллитной коррозии (рис. 2.8), что, видимо, связано с большей локальностью обедненных хромом участков.

Второй механизм МКК, согласно [6], заключающийся в низкой химической стойкости выделяющихся по границам зерен фаз, действует, например, в сталях, когда высок их потенциал коррозии в данной среде (более 0,7 В). В сталях типа Cr18Ni10 стойкость карбидов хрома может стать ниже, чем стойкость аустенитной матрицы, что вызывает их преимущественное растворение и развитие МКК.

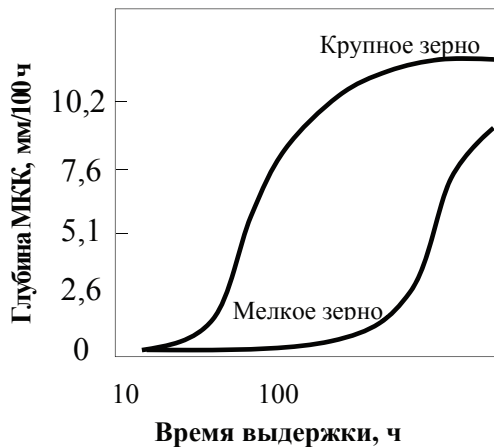


Рис. 2.8. Влияние величины зерна на склонность стали типа Cr18Ni10 к МКК [3]

Третий механизм МКК не связан с выделением фаз и действует как образование сегрегаций примесных элементов в приграничных зонах. На рис. 2.9 показано влияние P, Si и B на склонность к МКК аустенитной стали марки 12Х18Н10Т в закаленном состоянии. Если при малых (менее 1 %) концентрациях кремния он ухудшает, то при повышенных (3–4 %) улучшает стойкость к МКК.

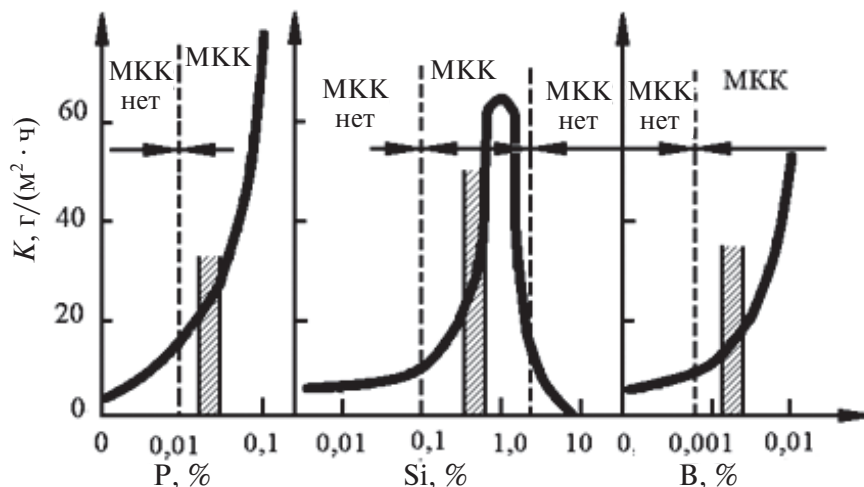


Рис. 2.9. Влияние P, Si, B на склонность стали 12Х18Н10 к МКК [6]

Несмотря на отсутствие карбидных фаз, сталь склонна к МКК после достижения критической концентрации примесей.

Содержание примесей в технических сплавах соответствует заштрихованной области концентраций (рис. 2.9). Придать закаленным сталям склонность к МКК могут и другие примеси.

Разрушаются аустенитные КСС только при выдержке в агрессивной среде, и скорость коррозии зависит от коррозионной активности среды и степени сенсibilизации. В морской воде разрушение листа КСС может произойти через несколько недель или месяцев, а в кипящем растворе, для стандартных ускоренных испытаний, разрушение происходит через несколько часов.

2.4.4. Способы предотвращения МКК аустенитных сталей

Как уже отмечалось, при резком охлаждении сплава с быстрым прохождением сенсibilизационной зоны, углерод не успевает достичь границы зерен или прореагировать с хромом, даже если на границе зе-

рен уже имеется повышенная концентрация хрома. Вместе с тем, если сплав очень долгое время (обычно несколько тысяч часов) находится в области температур сенсibilизации, хром вновь диффундирует в обедненные им зоны. При этом восстанавливается пассивность стали и уменьшается ее чувствительность к воздействию агрессивной среды.

Существует несколько эффективных способов предупреждения склонности к межкристаллитной коррозии.

1) Аустенитизация при 1050–1100 °С с последующей закалкой. При этих температурах обеспечивается перевод хрома и углерода в твердый раствор, а быстрое охлаждение предотвращает их выделение. Подобная обработка рекомендуется после проведения сварочных операций. Однако она не всегда осуществима из-за большого размера изделий или склонности их к деформации при высоких температурах.

2) Уменьшение содержания углерода. Содержание углерода в промышленно выпускаемых нержавеющей сталях может быть уменьшено, но при этом резко увеличивается стоимость стали. В сплавах с низким содержанием углерода (менее 0,03 % С) при сварке или другого рода термообработке, когда достигаются температуры сенсibilизации, существует несравненно меньшая опасность протекания межкристаллитной коррозии. Однако абсолютной устойчивостью к этому виду разрушений они не обладают.

3) Легирование такими элементами, как титан или ниобий, обладающими большим сродством к углероду, вызывает связывание его в специальные карбиды TiC, NbC, чем исключает обеднение приграничных участков хромом. Содержание титана, %, при этом определяют из соотношения $0,7 \leq \% \text{Ti} \leq 5 \cdot (\% \text{C} \dots 0,02)$, а содержание ниобия, %, — из соотношения $\text{Nb} \geq 8 \cdot (\% \text{C} \dots 0,02)$. Стали с титаном или ниобием называют *стабилизированными*. Они не проявляют заметной склонности к межкристаллитной коррозии после сварки или нагрева до температур сенсibilизации. Наилучшей стойкости к межкристаллитной коррозии сплава при его нагреве до температур близких к 675 °С достигают в результате предварительной стабилизирующей термической обработки в течение нескольких часов при 900 °С. Эта обработка эффективно способствует переходу имеющегося углерода в стабильные карбиды при температурах более низкой его растворимости в сплаве, чем при обычно используемой высокой температуре закалки.

При сварке применяют сварочные электроды, содержащие ниобий, а не титан. Последний окисляется при повышенных температу-

рах, и имеется опасность, что его содержание уменьшится и окажется недостаточным для стабилизации свариваемого сплава. Потери ниобия в результате окисления меньше.

4) Отжиг для выравнивания состава обедненных хромом участков аустенита (для нестабилизированных сталей), а для стабилизированных сталей замена карбидов хрома на специальные карбиды титана или ниобия и освобождение хрома для создания необходимого уровня коррозионной стойкости.

2.5. Коррозионно-механическое разрушение

Многие конструкции, работающие в агрессивных средах, часто подвергаются коррозионно-механическому разрушению под совместным воздействием коррозионной среды и механического фактора. Известно пять характерных случаев данного вида разрушения металлоконструкций, отличающихся характером воздействия механического фактора:

- 1) общая коррозия напряженного металла, не сопровождающаяся хрупким разрушением;
- 2) коррозионное растрескивание под напряжением (КРН);
- 3) коррозионная усталость (КУ);
- 4) коррозионная кавитация (КК);
- 5) коррозионная эрозия (КЭ).

В условиях, когда совместное воздействие коррозионного и механического факторов не приводит к направленной локализации разрушения, влияние механического фактора на увеличение скорости коррозии и разрушение конструкции незначительно.

2.5.1. Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН)

Под влиянием постоянных растягивающих напряжений возникает явление коррозионного растрескивания под напряжением (КРН), под воздействием переменных нагрузок — коррозионной усталости (КУ). Сжимающие напряжения не опасны. Чем выше растягивающее напряжение, тем короче время до разрушения. Хотя при малых напряжениях время до разрушения может быть большим, практически не существует минимального напряжения, ниже которого не происходит растрескивание при достаточно длительной выдержке металла в соответствующей агрессивной среде. Трещины могут быть внутризеренными (транскристаллитными) или межзеренными (интеркристаллитными) или в виде их комбинации. Величина напряжения, необхо-

димая для разрушения, зависит от коррозионной среды и структуры основного металла.

КРН подвержены трубопроводы, выпарные аппараты, автоклавы и другие детали химического и энергетического оборудования. Коррозионная среда может способствовать образованию и развитию трещины в результате анодного растворения стали в устье трещины или в результате абсорбции водорода. В последнем случае коррозионное растрескивание, как отмечалось, связывают с явлением водородного растрескивания.

2.5.2. Условия проявления КРН

Почти любой металл в определенных условиях может быть подвергнут КРН, но условия разрушения для разных металлов отличаются. Наличие в сталях азота приводит к тому, что они становятся более склонными к коррозионному растрескиванию в некоторых растворах нитратов. Стали, содержащие алюминий, имеют лучшую устойчивость к коррозии под напряжением, поскольку алюминий сочетается с азотом с образованием нитрида алюминия. Некоторые КСС чувствительны к растрескиванию в присутствии хлоридов, например, в растворах NaCl , CaCl_2 и др. КРН было признано основной причиной отказа от аустенитной КСС в качестве конструкционного материала для хлоридосодержащей среды. На рис. 2.10 показана коррозионная трещина в аустенитной нержавеющей стали типа Cr18Ni10. Хотя ферритные стали в присутствии хлоридов подвергаются ПК, они менее подвержены растрескиванию, чем аустенитно-мартенситные стали. КРН также может возникать в нагруженных медных сплавах, когда они подвергаются воздействию аммиака и его соединений, особенно в присутствии O_2 и CO_2 . Опасность растрескивания можно свести к минимуму, избегая остаточных напряжений и используя защитные покрытия, а у латуни — при содержании цинка ниже 15 %. Ла-

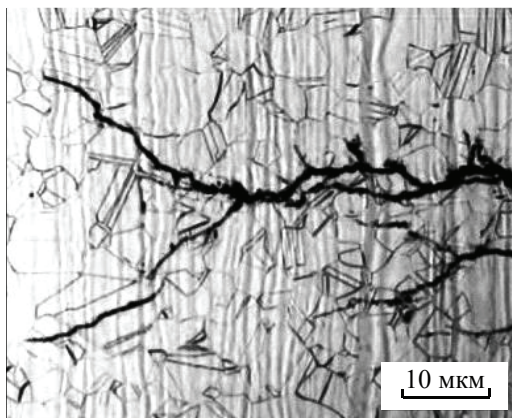


Рис. 2.10. КРН аустенитной стали типа 18—10 в водном растворе хлоридов [2]

туни, содержащие 20–40 % цинка, сильно подвержены этому виду разрушения.

МКК и КРН оказывают сильное влияние на механические свойства металла. Снижение прочности связано не с убылью металла, а с концентрацией напряжений, создаваемой тонкой трещиной. Табл. 2.1 дает представление о влиянии вида коррозии на свойства.

Таблица 2.1

Относительное снижение свойств под влиянием коррозии разного вида [2]

Тип коррозии	Убыль массы, %	Глубина проникновения, %	Снижение свойств, %		
			σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ
Общая	1	1	1	1	1
ПК	0,7	5	7	5	15
МКК	0,2	15	25	20	80
КРН	0,1	100	100	100	100

2.5.3. Механизм КРН

Коррозионные среды, вызывающие растрескивание, могут различаться для аустенитных, мартенситных и ферритных сталей. Для аустенитных сталей основную опасность представляют гидроксид- и хлорид-ионы. Кипящие концентрированные растворы хлоридов, например FeCl_2 или MgCl_2 , которые при гидролизе дают слабокислые растворы, за несколько часов могут вызывать растрескивание изделий большого сечения из стали Cr18Ni8, находящихся под напряжением. Концентрированный раствор MgCl_2 , кипящий при 154 °С, применяют при ускоренных испытаниях. Наличие растворенного O_2 в этих средах не является необходимым для того, чтобы происходило растрескивание, однако его присутствие ускоряет разрушение. Аналогичное действие оказывают ионы-окислители, например Fe^{3+} . Питтинг не является обязательным условием для инициации трещин. В растворах NaCl и аналогичных нейтральных растворах, растрескивание наблюдается только в присутствии растворенного кислорода, причем количество Cl^- , необходимое, чтобы вызвать растрескивание, может быть очень мало (рис. 2.11).

На практике растрескивание труб теплообменников из стали Cr18Ni8 происходит при контакте с охлаждающей водой, содержащей не менее 25 мг/л ионов Cl^- . В этом случае вначале образуются небольшие питтинги, в которых в результате переноса электролита концентрируются хлориды.

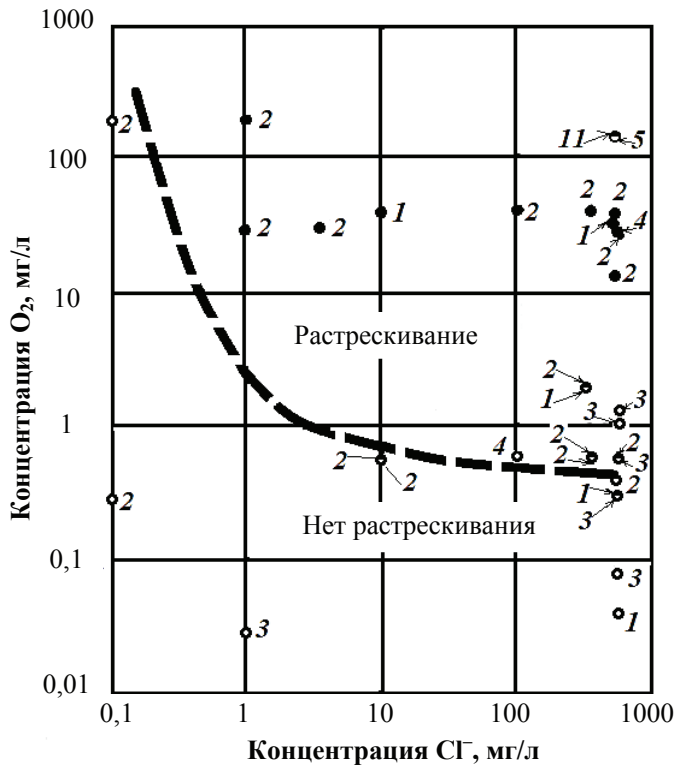


Рис. 2.11. Влияние содержания Cl^- и O_2 в котельной воде на КРН стали Cr18Ni8, находящейся в паровой фазе, периодически смачиваемой водой с $pH = 10,6$ и содержащей 50 мг/л PO_4^{3-} , при 242–260 °С (время испытания 1–30 дней; цифры указывают число образцов) [1]

Присутствие в питтингах концентрированных растворов $FeCl_2$ и хлоридов других металлов способствует зарождению в них трещин. Питтинг в растворах $NaCl$ образуется в присутствии кислорода, поэтому наличие кислорода является необходимым условием для протекания коррозионного растрескивания под напряжением. Влияние кислорода сказывается также в том, что только в его присутствии потенциал коррозии сдвигается до значений более высоких, чем критический потенциал КРН. В этом случае КРН может быть не связано с образованием питтинга. В щелочных растворах растрескивание происходит при относительно высоких концентрациях OH^- , поэтому в щелочной котельной воде обычно не наблюдают растрескивания стали типа Cr18Ni8. Однако оно может происходить над ватерлинией в зонах разбрызгивания, где концентрация щелочей увеличивается вследствие испаре-

ния воды. В таких случаях разрушения имеют место и при отсутствии в щелочи растворенного кислорода.

2.5.4. Влияние структуры стали

Безникелевые ферритные стали под напряжением обычно не подвергаются растрескиванию в описанных выше хлоридных средах. В отличие от аустенитных нержавеющей сталей, их стойкость вполне достаточна для успешного использования в растворах хлоридов. Они (например, марка 430) стойки также в 55 % растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, кипящем при 117 °С, и в 25 % NaOH , кипящем при 111 °С. Холоднокатаная Cr-сталь, содержащая 18 % Cr и 0,003 % C, при наличии 1,5 % Ni становится склонной к транскристаллитному КР в кипящем при 130 °С растворе MgCl_2 . После часового отжига при 815 °С разрушается только сталь с 2 % Ni, при большем или меньшем содержании никеля сталь не растрескивается в течение 200 ч. Эти результаты подтверждают данные, согласно которым легирование ферритных нержавеющей сталей небольшим количеством никеля увеличивает их склонность к растрескиванию в растворах MgCl_2 . Опасность растрескивания возрастает при введении в легированный 1–3 % Mo сплав более 0,4 % Cu. Присутствие в сплаве малого количества молибдена усиливает неблагоприятное действие добавок никеля, влияние которого отчасти объясняется его способностью сдвигать потенциал сплава. Так, при содержании 1,5 % Ni и более потенциал холоднокатаной стали становится положительнее критического значения и, как следствие, наблюдается растрескивание стали. Для сплавов с более низким содержанием никеля характерны потенциалы ниже критического.

Мартенситные стали после закалки приобретают сильную склонность к растрескиванию в слабо- и умеренно-кислых растворах. Особенно это проявляется в присутствии сульфидов, соединений мышьяка или продуктов окисления фосфора или селена. Специфические свойства кислот не имеют существенного значения до тех пор, пока процесс идет с выделением водорода. Эта ситуация отличается от ситуации с аустенитными сталями, которые разрушаются исключительно в результате специфического действия анионов. Катодная поляризация также не защищает мартенситные стали от растрескивания, а ускоряет его.

Все эти факты свидетельствуют, что мартенситные стали в указанных условиях разрушаются не по механизму КРН, а в результате водородного растрескивания. При катодной поляризации в морской воде

более пластичные ферритные стали не подвергаются растрескиванию, как и аустенитные КСС.

Мартенситные и дисперсионно-твердеющие стали, термообработанные в целях получения предела текучести более 1,24 МПа, самопроизвольно растрескиваются в атмосфере, солевом тумане или при погружении в водные среды, даже если они не находятся в контакте с другими металлами. Лопасти воздушного компрессора из мартенситной нержавеющей стали разрушались вдоль передней кромки, где концентрировались остаточные напряжения и конденсировалась влага. Для сверхпрочных мартенситных нержавеющей сталей с 12 % Cr, которые находились в морской атмосфере под напряжением, составляющим 75 % от предела текучести, срок службы не превышал 10 дней. Основываясь на приведенных данных, можно сделать вывод, что сталь в указанных случаях разрушается в результате или водородного растрескивания, или КРН. При наличии в стали высоких напряжений, она может растрескиваться в воде без внедрения водорода, который образуется при диссоциации воды или влаги на поверхности металла.

2.5.5. Прочность при КРН

Средами, вызывающими коррозионное растрескивание, являются водные растворы хлоридов, щелочей, некоторых нитратов и органических соединений, а также паровая среда энергетических установок. Зависимость времени до разрушения при коррозионном растрескивании от разрушающего напряжения можно представить в виде кривой (рис. 2.12).

На рисунке показано напряжение $\sigma_{\text{КРН}}$ — предел длительной коррозионной стойкости, ниже которого коррозионное растрескивание не наблюдается. Соотношение между прочностными характеристиками и $\sigma_{\text{КРН}}$ коррозионно-стойких сталей различных классов приведено в табл. 2.2. Приведенные данные показывают, что наиболее высокое значение $\sigma_{\text{КРН}}$ наблюдается у сталей ферритного (Ф) класса, а также

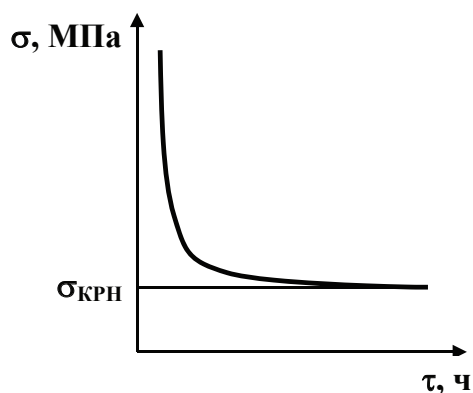


Рис. 2.12. Зависимости времени до разрушения при КРН от напряжения (общий вид)

у некоторых аустенитно-ферритных сталей (А-Ф), которые целесообразно использовать в условиях возможного коррозионного растрескивания.

Аустенитные стали (А) плохо сопротивляются коррозионному растрескиванию. В случае необходимости применения аустенитных сталей, положительное влияние на стойкость оказывает никель: чем выше его содержание (10–40 % Ni), тем выше $\sigma_{\text{КРН}}$. При 40 % Ni сталь невосприимчива к коррозионному растрескиванию. Низкое сопротивление коррозионному растрескиванию имеют мартенситные и аустенитно-мартенситные коррозионно-стойкие стали 20X13, 30X13, 40X13, 20X17H2, 09X17H7Ю, 09X15H9Ю.

Таблица 2.2

Прочность КСС, МПа, разных классов на воздухе
и в коррозионной среде [3]

Марка стали	$\sigma_{\text{В}}$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{\text{КРН}}$
Ф			
08X17	400	280	350
15X25	470	320	450
А			
08X18H10T	450	220	150
10X14Г14Н4Т	430	180	100
10X17H13M2T	500	240	170
А-Ф			
08X11H5T	520	350	350
08X21H6M2T	550	360	210
08X18Г8Н2Т	540	350	450

Для предотвращения коррозионного растрескивания возможно уменьшение или снятие растягивающих напряжений путем отжига I рода, создания на поверхности напряжений сжатия, введения ингибиторов в среду, снижающих ее коррозионную активность, и другими методами.

2.5.6. Влияние химического состава сталей

Аустенитные нержавеющие стали, содержащие более 45 % никеля, стойки к КРН в кипящем растворе MgCl_2 , а также в других хлоридных растворах (рис. 2.13). КСС с высоким содержанием никеля более устойчивы к растрескиванию в щелочах. Увеличение содержания никеля в аустенитных нержавеющих сталях приводит к сдвигу в поло-

жительную сторону критического потенциала КРН в растворе MgCl_2 , причем этот сдвиг значительно превышает сдвиг соответствующего потенциала коррозии, вследствие чего повышается стойкость стали. Когда содержание никеля в сплаве 45 % и более, его стойкость к КРН перестает зависеть от окислительно-восстановительного потенциала среды, а более важную роль в таком случае начинают играть факторы структуры сплава, такие как плотность дислокаций или уменьшение растворимости азота.

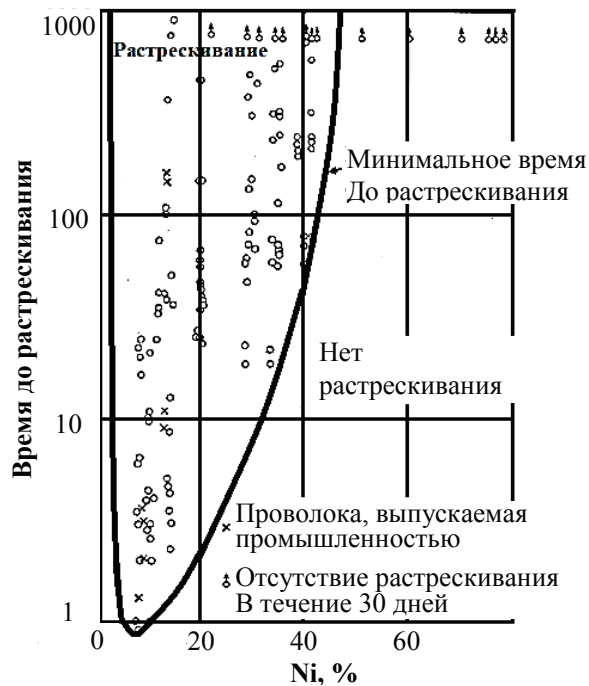


Рис. 2.13. КРН проволоки из сплава Fe—Cr—Ni (15–26 % Cr) в кипящем 42%-м растворе MgCl_2 [1]

В стабильных аустенитных КСС, стойких к превращениям при холодной обработке, азот более всего способствует КРН; введение углерода уменьшает склонность к этому виду коррозии (рис. 2.14). Помимо азота, вредное влияние на сталь типа Cr18Ni20 оказывает также присутствие в ней малого количества P, As, Sb, Bi, Ru и Al. Данный эффект обусловлен структурными изменениями, а не сдвигом критического или коррозионного потенциала.

Введение стабилизирующих добавок титана или ниобия, эффективно предотвращающих МКК, не влияет существенно на склонность к КРН. Присутствие в стали 2–3 % Мо также не оказывает влияния.

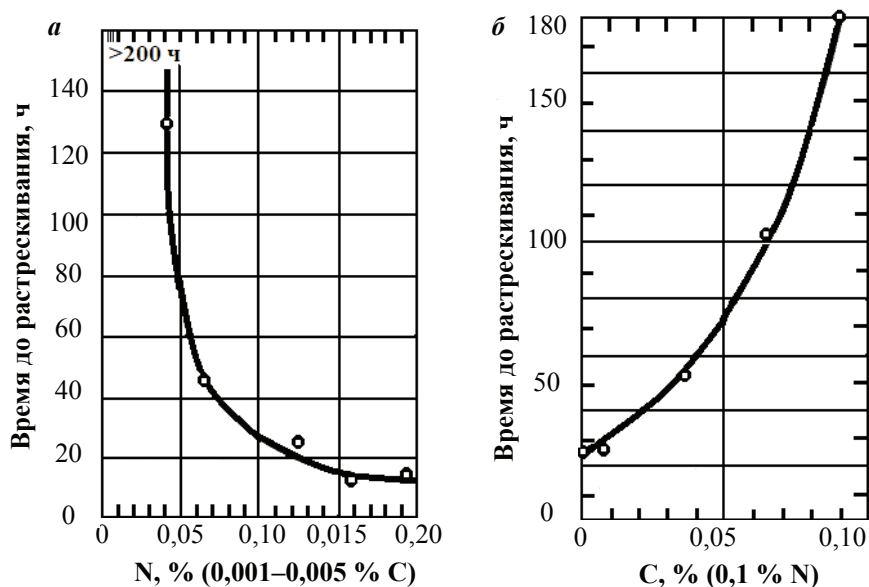


Рис. 2.14. Влияние содержания N (а) и С (б) на КРН холоднокатаной аустенитной стали X19H20 в кипящем при 154 °С растворе $MgCl_2$ [1]

На практике использования аустенитных КСС в хлоридных растворах при температурах ниже 80 °С КРН не наблюдается. Область граничных температур лежит примерно в интервале 60–80 °С. Это не противоречит данным, что сталь типа Cr18Ni8 подвергается КРН при комнатной температуре в кислом растворе, содержащем 5 М H_2SO_4 и 0,5 М NaCl. Разрушение в последнем случае происходит по механизму водородного растрескивания вдоль плоскостей скольжения, где имеет место мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \alpha_M$. КС-сталь с 25 % Cr и 20 % Ni (марки 310) не претерпевает заметных фазовых превращений при холодной обработке и относительно стойка к водородному растрескиванию, но не стойка к КРН в кипящем растворе $MgCl_2$.

2.5.7. Способы уменьшения КРН

В зависимости от класса стали выбирают способ защиты от КРН; для аустенитных КСС используются следующие:

1) катодная защита — критический потенциал КСС типа Cr18Ni8 в растворе $MgCl_2$ при 130 °С равен $-0,128$ В; контакт напряженной стали с Ni-электродом ($E_{кор} = 0,18$ В), имеющим небольшую площадь поверхности, предотвращает растрескивание в этой среде; такой же эффект наблюдается в воде, содержащей 50 мг/л Cl^- при 300 °С, при использовании пористого никелевого покрытия;

2) в кислых средах избегание ионов Cl^- ; в нейтральных или слабощелочных хлоридных средах — растворенного O_2 и ионов-окислителей; добавление таких ионов, как NO_3^- , I^- и др.;

3) снижение концентрации ионов OH^- , т. к. высокощелочная среда, существующая изначально либо случайно возникающая в щелях или в зонах усиленного испарения, приводит к разрушению сталей; введение ионов (например, PO_4^{3-});

4) применение сплавов, содержащих более 45 % Ni, или сплавов с пониженным содержанием азота и других вредных примесей с возможно более низкими значениями (менее 0,04 % N для стали с 20 % Cr; 20 % Ni и 0,001 % C) (см. рис. 2.12 и 2.13);

5) замена аустенитных сплавов на ферритные (например, низкоуглеродистая сталь с хромом и молибденом). Однако ферритные сплавы могут подвергаться водородному охрупчиванию в некоторых средах при контакте с более электроотрицательными металлами;

6) эксплуатация стали при температурах ниже 60–80 °С.

Способы уменьшения КРН ферритных, мартенситных и дисперсионно-твердеющих сталей:

1) при катодной защите избегание излишне больших значений плотности тока;

2) избегание контакта с более электроотрицательными металлами;

3) при отпуске мартенситных или дисперсионно-твердеющих сталей, стремление к возможно более низким значениям твердости. В атмосферных условиях твердость HRC должна быть не более 40.

2.6. Коррозионная кавитация

Коррозионная кавитация (КК) развивается в случае возникновения кавитации (пузырьков) в коррозионной среде. При этом разрушение происходит вследствие микроударного воздействия от схлопывания пузырьков и электрохимического воздействия среды на поверхность металла (рис. 2.15).

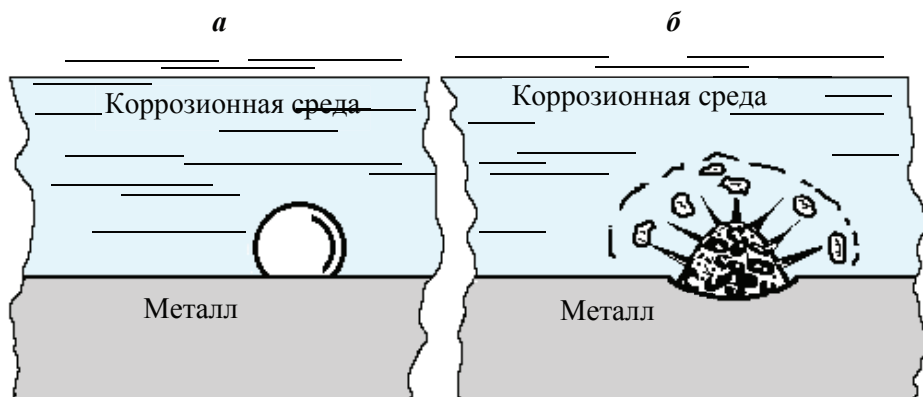


Рис. 2.15. Кавитационная коррозия, вызванная схлопыванием пузырей, которые создают на поверхности конструкции участки локального давления, равного или ниже давления пара жидкости (а — до; б — после схлопывания пузыря) [2]

Повторяющееся ударное воздействие приводит к постепенному удалению частиц с поверхности и образованию глубоких язв. Данный тип коррозии можно минимизировать или устранить, переключаясь на более устойчивый материал или используя защитное покрытие. В целом, алюминиевые бронзы, стеллит, некоторые КСС и инструментальные стали имеют хорошую стойкость к КК. Такие материалы, как чугун, Sn-бронза и стальные отливки и лист, имеют относительно низкую устойчивость к этому виду разрушения, но их можно защитить наплавкой, напылением и некоторыми неметаллическими покрытиями.

Глава 3. Теория сплавов повышенной КС

Термин «коррозионно-стойкие сплавы (стали)» — понятие относительное, т. к. стойкость сплава зависит не только от его состава, но и от состава и параметров агрессивной среды. Сплав, стойкий в одних условиях, может быть совершенно нестойк в других. Очевидно, коррозионно-стойкими могут считаться конструкционные сплавы, которые в наиболее распространенных средах повышенной коррозионной агрессивности достаточно стойки и используются без

специальных средств противокоррозионной защиты. Наиболее характерными агрессивными средами в большинстве случаев являются кислые среды при повышенных температурах. Однако не только кислотность раствора (определяемая величиной pH), но также специфичность действия разных анионов может или сильно ускорять коррозионный процесс (анионы-активаторы: Cl^- , F^- , Br^-), или, наоборот, сильно его тормозить (анионы-ингибиторы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- , PO_4^{3-}).

Анализ и обобщение результатов многочисленных исследований и особенно использование последних достижений в теории ЭХК дают возможность обоснованно сформулировать научные принципы, которыми следует руководствоваться при разработке КСС.

3.1. Основные направления получения КСС

На основе теории электрохимического механизма коррозионных процессов сформулированы принципы создания КСС [7].

Механизм повышения КС сплава	Практические меры
1. Повышение термодинамической стабильности сплава	Легирование хромистой стали никелем ($E_{\text{Ni}}^\circ > E_{\text{Fe}}^\circ$)
2. Торможение катодной кинетики путем уменьшения площади катодных участков на поверхности сплава.....	Уменьшение содержания катодных фаз в сплавах (например, Fe_3C в сталях)
3. Торможение анодной кинетики путем:	Легирование Fe- и Fe–Ni-сплавов хромом; Cr–Ni-сталей — титаном, ниобием или танталом (см. подгл. 3.2)
• повышения анодной пассивируемости основы сплава.....	Легирование нержавеющей сталей палладием, рутением
• введения в сплав активных катодов (катодное модифицирование).....	

Наиболее важным в создании промышленных КСС является повышение торможения кинетики анодного процесса и в первую очередь легирование, существенно облегчающее переход основы сплава в пассивное состояние или повышающее устойчивость пассивного состояния сплава (рис. 3.1). Характерной особенностью анодной кривой ($E_{\text{A}}DFGQ$) для пассивирующегося металла является ее немонотонность. По достижении $E_{\text{п}}$, на участке DF имеет место обратная зависимость тока от потенциала вследствие самопроизвольной пассивации.

Укажем два принципиально разных подхода к повышению пассивируемости и коррозионной стойкости сплавов легированием (см. табличные выводы на с. 45, 3-й принцип).

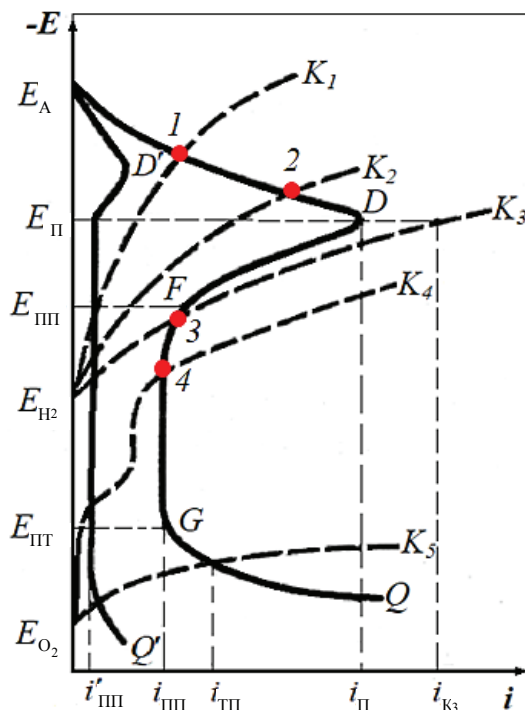


Рис. 3.1. Поляризационная диаграмма, поясняющая возможности повышения КС стали легированием (потенциалы (E) и плотности токов (i):

E_A — на аноде; E_{II} , i_{II} — пассивации; E_{III} , i_{III} — полной пассивации; $E_{ПТ}$, $i_{ПТ}$ — питтингообразования; E_{O_2} — восстановления O_2 ; E_{H_2} — восстановления H_2 . Точки 1–4 соответствуют коррозионному току ($i_{кор}$) в активном (1, 2) и пассивном (3, 4) состояниях сплава [7])

Первый — повышение пассивируемости основы сплава, соответствует изменению анодной кривой $E_A DFGQ$ до $E_A D'Q'$. В этом случае, при наличии катодного процесса (например, соответствующего кривой $E_{H_2} K_2$), коррозионная система будет устойчиво самопассивироваться (катодная и анодная кривые пересекаются в области пассивности), тогда как для первой анодной кривой ($E_A DFGQ$) при том же катодном процессе ($E_{H_2} K_2$) система будет активна (катодная и анодная кривые пересекаются в активной области). Этот

способ повышения пассивируемости сплава реализуется при *легировании* основного *металла* — введении значительного количества химического элемента с повышенной пассивируемостью (например, хрома).

Второй подход состоит во введении в сплав активных катодов, которые увеличивают его катодную активность и в результате этого смещают потенциал восстановления водорода E_{H_2} положительнее $E_{пп}$ (например, при переходе от катодных кривых $E_{H_2} K_1$ или $E_{H_2} K_2$ к кривой $E_{H_2} K_3$). Если для металла основы сплава принципиально возможно установление пассивного состояния, т. е. когда на кривой $E_A DFGQ$ имеется характерная для пассивации обратная зависимость коррозионного тока от потенциала (участок DF) вследствие самопроизвольной пассивации, то такое смещение E_{H_2} также будет переводить систему в пассивное состояние и резко снижать скорость коррозии. Токи в устойчивой пассивной области ($i_{пп}$) могут быть на несколько порядков меньше, чем в зоне активного растворения, поэтому снижение коррозии при правильном катодном легировании сплавов будет значительным.

Основное условие достижения положительного эффекта при катодном легировании сплава — чтобы катодный ток (i_{K3}), который генерируется при $E_{п}$, превосходил предельный анодный ток пассивации ($i_{K3} > i_{п}$ — см. рис. 3.1).

В отличие от первого варианта повышения КС, катодное легирование достигается незначительным (в несколько десятых процента) введением катодного компонента, т. е. в данном случае можно говорить не о легировании, а о *катодном модифицировании* сплава. Эффективность разных металлов в качестве катодных присадок будет разной: чем меньше поляризуется катод (меньше угол наклона катодной кривой), тем более эффективно пассивирующее действие данного металла в качестве катодной присадки.

Чаще в кислых средах основным катодным процессом является восстановление и выделение водорода, поэтому высокой катодной эффективности компонента будет соответствовать низкое перенапряжение выделения водорода. При этом предполагается, что металл катодной присадки вполне устойчив в данных условиях коррозии, т. е. его потенциал положительнее водородного. Этим условиям удовлетворяют металлы нижней части диаграммы «перенапряжения водорода — плотность тока» (рис. 3.2).

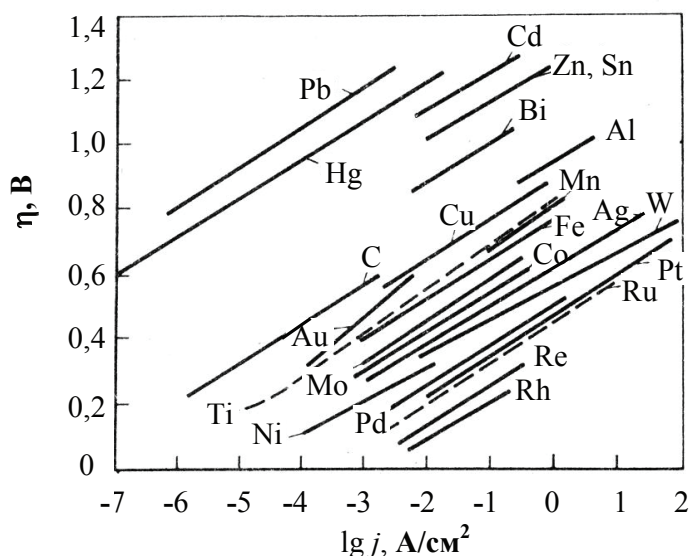


Рис. 3.2. Экспериментально установленные зависимости η от $\lg j$ для разных металлов [7]

3.2. Влияние легирования на пассивацию Fe–Cr-сплавов

Легирование является эффективным средством повышения стойкости металлов к воздействию агрессивных сред как при обычных, так и при повышенных температурах. Так, легирование железа хромом или алюминием способствует повышению стойкости к окислению, а введение небольшого количества меди, хрома или никеля улучшают стойкость в атмосфере.

Легирование особенно эффективно повышает коррозионную стойкость, если происходит сплавление активного металла с пассивирующимся и в результате образуется пассивный сплав.

Легировующий элемент может уменьшать критическую плотность тока пассивации $i_{\text{п}}$ (например, в сплаве Fe–Cr — рис. 3.3). В аэрированных водных растворах (насыщенных кислородом) сплавы Fe–Cr, содержащие более 12 % Cr, имеют настолько низкий $i_{\text{п}}$, что практически любой коррозионный ток превышает его значения и приводит к пассивации. Аналогичным образом можно уменьшить на порядок скорость коррозии при сплавлении небольшого количества благородного металла — катодной добавки с активным металлом или сплавом. При этом также образуется легкопассивируемый сплав. Благородный

металл облегчает протекание катодного процесса и тем самым повышает плотность анодного тока до критического значения, необходимого для пассивации. Примером может служить сталь Cr18Ni8, легированная палладием (рис. 3.4).

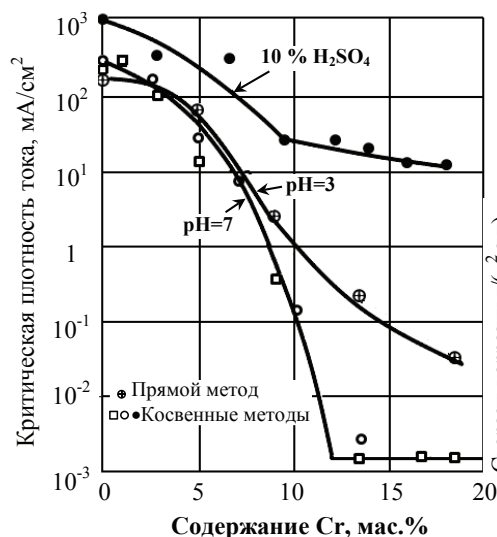


Рис. 3.3. Критическая плотность тока пассивации (i_p) сплавов Fe–Cr в деаэрированном 3% растворе Na_2SO_4 (pH = 3 и 7) и в 10% H_2SO_4 при 25 °C [1]

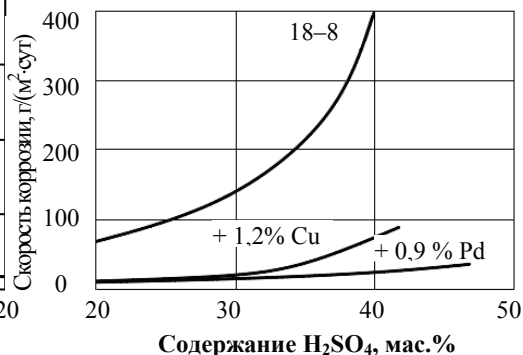


Рис. 3.4. Скорости коррозии (K) в H_2SO_4 нержавеющей стали типа Cr18Ni8, легированных Cu или Pd, в течение испытаний 360 ч при 20 °C [1]

Образующиеся сплавы стойки в серной кислоте при таких концентрациях и температурах, при которых чистые металлы быстро разрушаются. Аналогичную функцию может выполнять в стали и углерод, образуя катодные участки цементита Fe_3C , на которых быстро восстанавливается HNO_3 (или HNO_2 , присутствующая в HNO_3). В результате этого пассивность стали устанавливается при меньших концентрациях кислоты, чем у чистого железа. Отметим, что присутствие любой посторонней фазы (например, интерметаллических соединений) может привести к пассивации многокомпонентных сплавов по такому же механизму.

В гомогенных однофазных сплавах пассивность обычно наступает при соотношении компонентов, характерном для каждого сплава, и зависит также от коррозионной среды. Для Cr–Ni-сплавов граница устойчивости составляет 30–40% Ni; для сплавов Cr–Co, Cr–Ni

и Cr–Fe — соответственно 8, 14 и 12 % Cr. КСС представляют собой сплавы на основе железа, которые содержат не менее 12 % Cr. Аналогично чистому хрому они пассивны во многих средах и являются наиболее важной в практическом отношении разновидностью пассивных сплавов.

На рис. 3.5 приведена поляризационная схема влияния легирующих добавок на пассивируемость и КС Fe–Cr-сплавов — основы всех КСС. Известно, что коррозионная система пассивируется тем более легко, чем меньше i_{Π} и E_{Π} , т. е. чем левее и выше смещена точка δ . Повышение содержания хрома в наибольшей степени способствует повышению пассивации этой системы, а следовательно, и КС. Только точка a (потенциал коррозии E_x и ток растворения i_x в активном состоянии) и точка z (потенциал транспассивности) могут смещаться под влиянием хрома в отрицательную сторону, вызывая ускорение растворения в активной области потенциалов или в области перепассивации с увеличением содержания хрома.

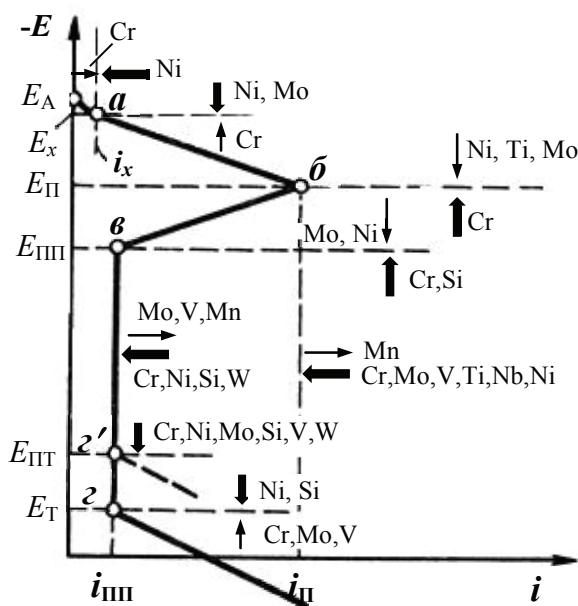


Рис. 3.5. Влияние легирующих элементов на положение критических точек анодной поляризационной кривой Fe–Cr-сплавов в неокисляющей кислоте типа H_2SO_4 без активирующих ионов (Cl^- , Br^-) (утолщенные стрелки — благоприятное, утонченные — неблагоприятное для пассивации направление смещения данной характерной точки); E_T — потенциал транспассивности (перепассивации)

По диаграмме видно, что никель, наоборот, несколько увеличивает стойкость этой системы в активном состоянии. Он несколько ухудшает пассивацию, смещая точки пассивации b и полной пассивации e в положительную сторону, но несколько снижает i_p и $i_{пп}$, что благоприятно с точки зрения КС. Таким образом, никель в некоторых условиях может несколько затруднять пассивацию, но иногда может повышать стойкость в пассивном состоянии сплавов Fe — Cr. Никель входит в состав большинства КСС и в основном отвечает за образование аустенитной структуры и улучшение технологических и прочностных свойств этих сталей. Молибден смещает потенциал питтингообразования пассивной пленки $E_{пт}$ (точка g') в положительную сторону, что повышает стойкость к ПК. Из приведенных упрощенных схем можно видеть, как сложно и неоднозначно действие легирующих компонентов на пассивируемость и КС Fe—Cr-сплавов. Если учесть зависимость пассивации и КС от конкретных условий (состав раствора, температура) и наличия в сплаве не одного, а нескольких легирующих компонентов, то зависимости будут гораздо сложнее.

Очевидно, что ни одна из простейших схем не может дать исчерпывающего представления о коррозионном поведении сложнелегированных сплавов в разных условиях. Эти данные можно получить только в результате исследования коррозионных и электрохимических свойств характерных классов сплавов в конкретных условиях эксплуатации.

3.3. Принципы коррозионно-стойкого легирования

На основе современных представлений о коррозии и пассивности можно сделать следующие выводы по КС-легированию сплавов:

- 1) не существует одного определенного способа создания КСС. В зависимости от условий предполагаемой эксплуатации способы создания стойких сплавов могут существенно различаться;
- 2) повышение термодинамической стабильности сплава или понижение его катодной эффективности легированием (см. табличные выводы на с. 45, принципы 1 и 2) — наименее перспективные направления для получения конструкционных КСС. Целесообразнее использовать легирование присадками, облегчающими пассивацию основы сплава (т. е. использовать возможности самопассивации в данных условиях эксплуатации) и обеспечивающими снижение скорости растворения в пассивном состоянии;

3) возможно два вида добавок, повышающих пассивацию сплава, — непосредственно повышающих пассивируемость основы (анодную поляризуемость) сплава и повышающих катодную эффективность сплава. Одновременное легирование сплава компонентами, тормозящими анодный процесс и повышающими эффективность катодного процесса, наиболее благоприятно. Примером подобного легирования могут служить высокохромистые КС-стали, модифицированные катодными присадками 0,1–0,3 % Pd или Ru;

4) легирование, непосредственно повышающее анодную пассивируемость основы сплава, требует введения значительного количества легирующего компонента (15–20 %, а иногда 30–50 %), что может коренным образом менять структуру, технологию и свойства сплавов. Основные условия при легировании, повышающем анодную пассивность сплава, заключаются в следующем: легирующий компонент должен иметь более высокую по сравнению с металлом основы пассивируемость и КС в пассивном состоянии, образовывать твердые растворы с основой сплава в достаточно широкой области концентраций, не ухудшать физические, механические и технологические свойства сплава сверх допустимых пределов;

5) катодное легирование (модифицирование) — введение в сплав небольших катодных добавок (0,1–0,3 %) — заметно не изменяет условий получения сплавов и его технологических и механических свойств, поэтому проще, хотя и связано с затратой на дорогостоящую присадку. Основные условия для получения положительного эффекта от катодного легирования:

- принципиальная возможность перехода основы сплава в данных условиях в пассивное состояние;
- не слишком большие критические токи $i_{\text{П}}$ основного металла, чтобы они могли быть перекрыты токами катодного процесса при $E_{\text{П}}$;
- отрицательные значения $E_{\text{П}}$ и $E_{\text{ПП}}$ основного компонента сплава, достаточные для того, чтобы вводимый катодный компонент мог сместить общий потенциал коррозии сплава $E_{\text{КОР}}$ в область более положительных значений;
- достаточно высокое значение потенциалов транспассивности ($E_{\text{Т}}$) или питтингообразования ($E_{\text{ПТ}}$) основы сплава;
- катодная добавка должна иметь более низкое перенапряжение катодного процесса (перенапряжение выделения водорода) и быть коррозионно-стойкой в данных условиях;

6) если допустить, что атомы легирующего компонента в значительной степени сохраняют электрохимическую индивидуальность при образовании сплава, то поверхность сплава даже у твердого раствора имеет ЭХ-гетерогенность (на атомном уровне). Поскольку атомы разных компонентов твердого раствора неидентичны по КС на поверхности сплава, в начальный период взаимодействия с коррозионной средой формируется их определенное структурное состояние;

7) в зависимости от условий коррозии, сформировавшаяся на поверхности структура может ускорять или замедлять коррозию сплава. Поверхность будет коррозионно-стойкой, если атомы более стойкого компонента блокируют активные участки (блокирующий механизм), в поверхностном слое сплава равномерно накапливаются атомы стойкого или самопассивирующегося компонента (кроющий механизм) или если локальное (дискретное) накопление стойкого компонента способствует пассивации основы сплава (пассивирующий механизм);

8) КС сплавов, как правило, устанавливается не сразу, а после некоторого взаимодействия с коррозионной средой, при котором происходит перестройка его поверхностного слоя. Для более стойких сплавов такая перестройка сравнительно быстро завершается образованием одного или нескольких атомных защитных слоев с повышенным содержанием в них устойчивого легирующего компонента. Для менее стойких сплавов формирование поверхностного слоя может быть длительным и приводить к более глубокому изменению поверхности и образованию утолщенных слоев, обычно имеющих слабые защитные свойства;

9) сплавы гетерогенные (двухфазные или многофазные, с упрочняющими или избыточными фазами) в общем случае менее желательны в качестве коррозионно-стойких, чем гомогенные твердые растворы или тем более аморфные сплавы. Фазовая или концентрационная неоднородность (ликвация) снижают КС промышленных сплавов чаще потому, что на таких неоднородных поверхностях обычно устанавливается менее совершенное пассивное состояние, а это приводит к развитию наиболее опасных видов локальной коррозии (ПК, МКК, КРН). Однако если, при коррозии в активном состоянии включения, упрочняющие фазы сплавов менее устойчивы (аноды) по отношению к матрице сплава, то они могут и не снижать заметно КС сплава. В условиях же пассивации основы сплава, катодные (электроположительные) включения могут даже ей способствовать, если в данных услови-

ях пассивация возможна;

10) для создания сплавов с повышенной КС в сильно агрессивных средах важно не только устойчиво пассивировать сплав, но и уменьшать скорость его растворения в пассивном состоянии. Установление основных закономерностей влияния легирующих элементов на снижение анодного тока в пассивном состоянии и изыскание путей снижения анодного растворения в этом состоянии — важное направление исследований для создания новых КСС.

Глава 4. Электрохимия КСС

4.1. Характеристика железа как основы КСС

Железо — наиболее широко применяемый металл: более 85 % всего добываемого металла. Это определяется многими факторами, в частности, возможностью получать Fe-сплавы с самыми разными физико-химическими, механическими и технологическими свойствами в зависимости от состава и обработки, обширностью рудных запасов, относительной простотой добычи и получения металла, а также повторной переработки скрапа.

ЭХ-свойства железа можно характеризовать следующими данными: стандартный электродный потенциал $E^\circ = -0,44$ В относится к процессу ионизации $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и реализуется при активном растворении железа. Равновесный потенциал процесса образования трехвалентных ионов $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ менее отрицателен: $-0,037$ В. Подобный процесс протекает при медленном растворении железа из пассивного состояния. Потенциал коррозии железа сильно зависит от условий его определения. При активной коррозии он близок к потенциалу первого процесса ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), в окислительных условиях положительный электрохимический потенциал железа обычно значительно больше, в связи с большей или меньшей степенью его пассивации.

Изучая свойства железа, М. В. Ломоносов в 1738 г. открыл явление пассивности и отметил, что, с увеличением концентрации HNO_3 («селитряного спирта» по терминологии того времени) до некоторого критического значения, может наступать почти полная устойчивость железа. Однако, изучив более детально характер пассивности почти всех

металлов, ученые пришли к выводу, что по своей склонности к пассивации железо находится примерно в середине ряда пассивности и, следовательно, имеет менее стойкое пассивное состояние, чем, например, тантал, хром, алюминий, титан. Повышение доступа окислителей к поверхности железа облегчает пассивацию и повышает его КС, что, однако, реализуется, только если в растворе нет активных анионов, нарушающих пассивное состояние железа, например Cl^- . На рис. 4.1 показана зависимость скорости коррозии (K) Fe в дистиллированной воде от концентрации в ней кислорода. Видно, что, при повышении концентрации кислорода, скорость изменяется по кривой с максимумом. Увеличение S определяется действием кислорода как катодного деполяризатора, последующее снижение является следствием наступающей пассивации.

Интересно сравнить КС железа и других технически важных металлов (Al, Ti, Zn, Cr, Ta, Cd), близко расположенных к железу в ряду равновесных потенциалов, отражающих термодинамическую стабильность в наиболее часто встречающихся природных условиях (атмосфера, вода, грунт), — см. табл. 1.1. В природных условиях железо обладает меньшей КС по сравнению с более электроположительными рядом стоящими металлами (Ni, Mo, Cd, Sn, Pb), что естественно, но и с более электроотрицательными соседями (Cr, Zn, Te, Nb, V, Zr, Ti, Al), что нежелательно.

Пониженная КС железа возникает не только из-за недостаточной его термодинамической стабильности, но и из-за недостаточной заторможенности кинетики коррозионных процессов на поверхности железа в природных условиях. Отметим характерные электрохимические особенности железа:

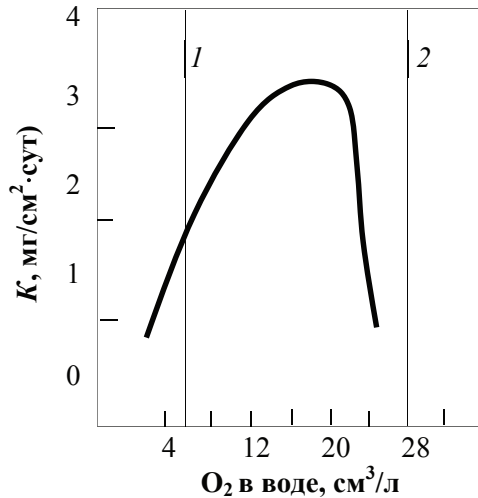


Рис. 4.1. Влияние концентрации O_2 в дистиллированной воде ($\text{pH} = 7$) на скорость коррозии Fe при 25°C : 1 — в атмосфере воздуха; 2 — кислорода [7]

1) низкое перенапряжение водорода на поверхности железа и его оксидах, способствующее легкому протеканию коррозии в подкисленных средах с выделением водорода (в отличие от чистых свинца, цинка, кадмия);

2) низкое перенапряжение ионизации кислорода на железе, что облегчает коррозию и с кислородной деполяризацией при энергичном подводе кислорода;

3) деполяризующее действие ржавчины и ионов Fe^{3+} , которые могут являться катодными деполяризаторами (акцепторами электронов) на поверхности металла по реакции $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; в растворе ионы Fe^{2+} вновь окисляются кислородом воздуха до ионов Fe^{3+} , которые являются транспортерами к корродирующей поверхности кислорода, имеющего недостаточную растворимость в электролитах;

4) значительная катодная эффективность цементита и графита, обычно находящихся в Fe-сплавах и способствующих более легкой коррозии сталей и чугунов в подкисленных средах;

5) низкие защитные свойства продуктов коррозии железа, т. к. в анодном процессе сначала образуется более растворимый $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который затем в растворе доокисляется до менее растворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, и, таким образом, нерастворимые продукты коррозии образуются в растворе на некотором расстоянии от анодных участков. По этой причине образующиеся в жидких коррозионных средах продукты коррозии (ржавчина) имеют слабую адгезию к металлу и заметно не тормозят анодный процесс;

6) легкость образования коррозионных пар неравномерной аэрации — одна из причин склонности железа к выраженным ПК, ЩК и язвенной коррозии;

7) недостаточно высокая стойкость пассивной пленки к активным ионам (Cl^- , Br^-).

Однако недостаточная КС железа в природных условиях относительна, в других условиях железо и особенно ряд его сплавов могут оказаться значительно более стойкими, чем другие металлы.

Известно, что железо, как магний и марганец, относятся к металлам, нестойким в кислых, недостаточно стойким в нейтральных и стойким в щелочных растворах электролитов (рис. 4.2). Стойкость этих металлов в щелочах обусловлена защитными гидроксидными пленками, растворимыми в кислотах и малорастворимыми в щелочных растворах.

В окислительных электролитах, например в 50%-й HNO_3 , а также в концентрированной H_2SO_4 , при сдвиге потенциала положительнее $+0,5 \text{ В}$, железо переходит в пассивное КС-состояние. Однако повышение температуры или наличие в растворе ионов Cl^- , Br^- может активировать железо и в окислительных условиях. По этой причине железо, например, нестойко в царской водке.

Зависимость скорости коррозии низкоуглеродистой стали от концентрации HNO_3 приведена на рис. 4.3, а. Координаты максимума скорости растворения зависят от температуры и состава

стали (например, от содержания углерода). Так, в химически чистой HNO_3 при 25°C максимум находится вблизи 30–35%-й (6–7 Н) HNO_3 , что примерно соответствует максимуму электропроводности азотной кислоты. В 50–70%-й HNO_3 в указанных условиях сталь практически устойчива и на ней устанавливается потенциал, близкий к потенциалу Pt-электрода, характеризующий окислительные свойства среды. В растворе, содержащем более 80 % HNO_3 , наблюдается постепенное непрерывное увеличение скорости растворения стали, находящейся в пассивном состоянии. Хотя установившаяся скорость коррозии в этом случае (правая часть рис. 4.3, а) не достигает скорости растворения в активном состоянии, тем не менее она заметно возрастает с ростом концентрации HNO_3 и часто приводит к межкристаллитной коррозии, что делает нежелательным контакт железа и стали с высококонцентрированной HNO_3 . Повышение скорости растворения железа в концентрированной HNO_3 связано с перепассивацией стали, т. е. с переходом в транспассивное состояние. При повышении температуры, пассивация железа в HNO_3 затрудняется. Так, например, оно не пассивируется даже в 60–80%-й HNO_3 при температуре выше 80°C .

Зависимость скорости коррозии железа от концентрации H_2SO_4 приведена на рис. 4.3, б. Она максимальна в 50%-м растворе и уменьша-

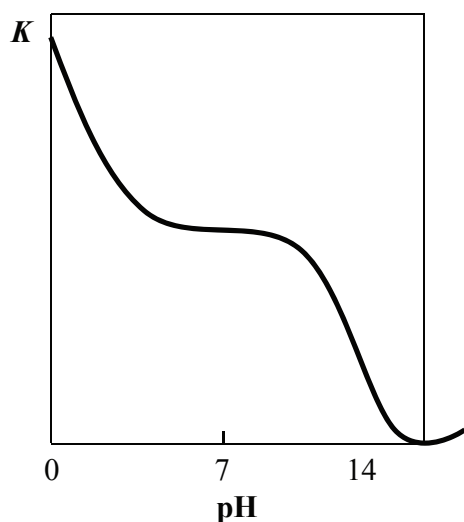


Рис. 4.2. Тип зависимости скорости коррозии K железа от pH среды (добавки HCl и NaOH) [8]

ется в более концентрированных растворах (70–100 %) вследствие окислительного пассивирующего действия. Второй небольшой максимум коррозии и последующее снижение коррозии в H_2SO_4 с избытком SO_3 можно толковать как разрушение оксидных пассивных пленок и последующее образование сульфатных и сульфидных защитных пленок. Это дает возможность применять стальные емкости для хранения и транспортировки концентрированной H_2SO_4 и олеума.

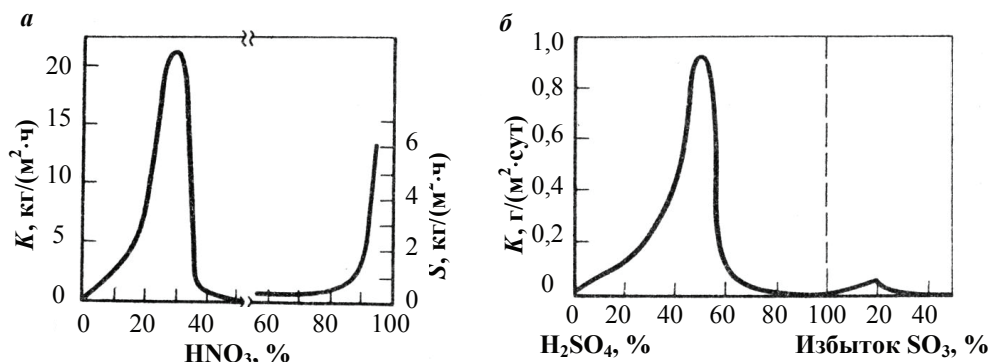


Рис. 4.3. Зависимость скорости коррозии:

a — низкоуглеродистой стали (0,3 % C) от концентрации HNO_3 при 25 °C; b — железа от концентрации H_2SO_4 при 20 °C [7]

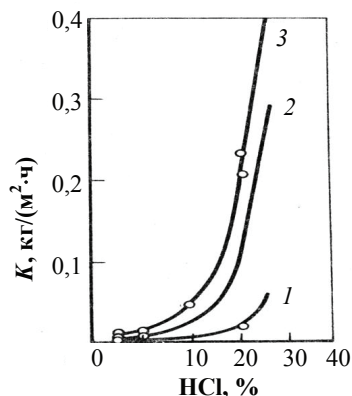


Рис. 4.4. Зависимость скорости коррозии от концентрации HCl при 25 °C:

1 — армко-железо (0,01 % C);
2 — сталь 10 (0,1 % C);
3 — сталь 30 (0,3 % C) [7]

На рис. 4.4 приведены кривые растворения железа и низкоуглеродистых сталей в HCl при 25 °C. Видно, что скорость растворения возрастает в экспоненциальной зависимости от концентрации соляной кислоты. Характерно, что, с увеличением содержания углерода в стали, скорость коррозии в HCl становится заметно выше. Это объясняется повышением катодной эффективности за счет появления карбидной составляющей в структуре стали.

В 48–50%-й плавиковой кислоте HF железо быстро разрушается, однако в 60–95%-м растворе железо при обычных температурах достаточно устойчи-

во. Например, допускается транспортировка 60 %-й и более плавиковой кислоты в стальных баллонах. Но даже в этих случаях не рекомендуется применять чугун из-за возможного межкристаллитного разрушения.

Органические кислоты, особенно щавелевая, муравьиная, уксусная, лимонная, также разъедают железо, хотя их воздействие намного слабее по сравнению с рассмотренными минеральными кислотами той же концентрации.

Растворенный в воде углекислый газ увеличивает скорость коррозии железа, что часто происходит в котлах. Основная причина ускоряющего влияния CO_2 на коррозию железа определяется тем, что, при повышенном содержании в воде CO_2 , обычно находящиеся в воде ионы Ca^{2+} не выделяются на поверхности железа в виде плотных и защитных слоев малорастворимых карбонатов (CaCO_3), а остаются в растворе в виде бикарбонатов — $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, более растворимых и не оказывающих защитного действия.

При обычных температурах железо и сталь довольно стойки в щелочах. Коррозия железа в воде практически прекращается уже при очень низкой концентрации NaOH (около 0,1 %, при возрастании $\text{pH} > 9,5$). Однако при концентрации $\text{NaOH} > 30$ %, защитные свойства пленок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ начинают уменьшаться, т. к. становится возможным их растворение с образованием ферратов. С повышением температуры этот процесс становится особенно заметным и железо оказывается недостаточно стойким, кроме того, оно сильно корродирует в расплавленных щелочах.

При растягивающих напряжениях близких к σ_T , железо и низколегированные стали в щелочных растворах, особенно при повышенных температурах, подвергаются коррозионному растрескиванию — так называемой «каустической хрупкости».

Железо устойчиво в растворах аммиака, за исключением горячих концентрированных, в которых оно умеренно корродирует.

Влияние примесей в железе на скорость коррозии зависит от многих факторов. При активной коррозии (с водородной деполяризацией), эти примеси (например, углерод) увеличивают скорость растворения железа в неокислительных кислотах (рис. 4.5, а). Термообработка, повышающая количество карбидов (например, отпуск), способствует усилению коррозии в этих условиях.

На рис. 4.5 приведены экспериментальные данные зависимости скорости растворения сталей в отожженном состоянии в 20 %-й

H_2SO_4 и в 30%-й HNO_3 при 25 °С в зависимости от содержания углерода в стали. В неокислительных кислотах* наблюдается непрерывное ускорение растворения стали с увеличением содержания углерода, тогда как в окислительной кислоте выше некоторого критического содержания углерод может способствовать пассивации стали и повышению ее коррозионной стойкости (рис. 4.5, б).

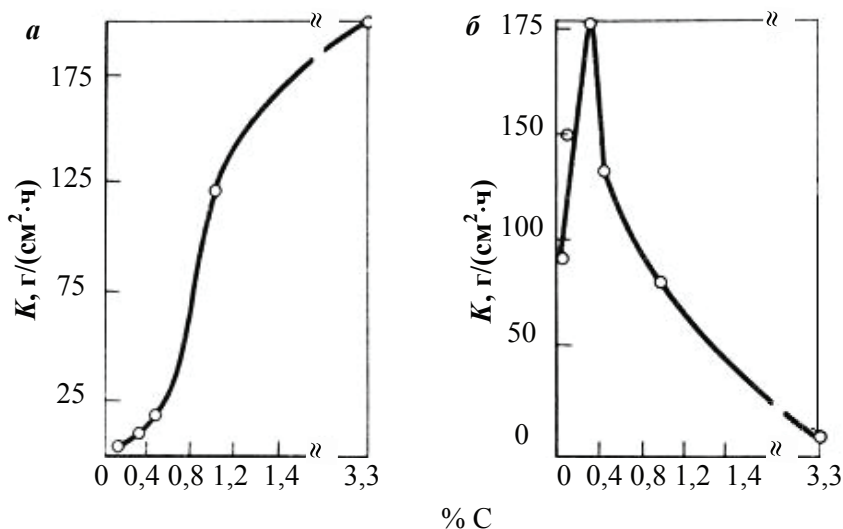


Рис. 4.5. Влияние содержания углерода на скорость коррозии Fe — C-сплавов при 25 °С:

а — в 20%-й H_2SO_4 ; б — в 30%-й HNO_3 [7]

При коррозии железа в большинстве природных условий, например, в атмосфере или в нейтральных электролитах, т. е. в условиях коррозии с кислородной деполяризацией, незначительные примеси в железе или изменения структуры металла не влияют существенно на скорость коррозии. Некоторым исключением является добавка меди в сталь. Так называемые медистые стали с 0,3–0,5 % меди имеют несколько повышенную КС в атмосферных условиях, что объясняется действием накапливающихся на поверхности стали катодных включений меди, смещающих потенциал металла в положительную

* Неокислительные кислоты не вызывают пассивацию металлов. Окислительные кислоты вызывают в некоторых случаях пассивацию металла, и коррозия тогда практически прекращается. К окислительным кислотам относятся: серная и азотная определенных концентраций, хромовая и хлорноватистая.

сторону и способствующих его пассивации в окислительных условиях (в среде, не содержащей Cl^- , SO_2). По-видимому, на медистых сталях образуются более плотные слои продуктов коррозии с более высокими защитными свойствами. На рис. 4.6 показано влияние содержания меди на атмосферную коррозию железа. Видно, что, с увеличением времени испытания, положительный эффект присадок меди более заметен. После четырех лет эксплуатации скорость атмосферной коррозии с присадкой 0,5 % меди была примерно вдвое ниже, чем после пяти месяцев, скорость коррозии медистой стали четыре года спустя была в пять-шесть раз ниже, чем у стали, не содержащей меди.

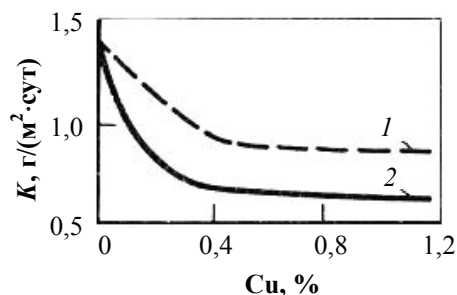


Рис. 4.6. Влияние длительности испытаний на скорость коррозии низкоуглеродистой стали с медью в атмосфере SO_2 и Cl^- :
1 — 5 мес.; 2 — 4 г. [7]

Стали, легированные помимо хрома также никелем, молибденом, титаном и рядом других компонентов, могут иметь значительно более высокую коррозионную стойкость. Их (в зависимости от условий применения) обычно называют коррозионно-стойкими.

4.2. Электрохимические свойства КСС

4.2.1. Влияние легирования

Коррозионно-стойкие стали применяют для изготовления деталей машин и оборудования и конструктивных элементов (в основном сварных), работающих в разных агрессивных средах (влажная атмосфера, морская вода, кислоты, растворы солей, щелочей, расплавы металлов и др.). Легирование коррозионно-стойких сталей и сплавов преследует целью достичь высокую коррозионную стойкость в рабочей среде и обеспечить заданный комплекс физико-механических свойств. Легирование железа пассивирующимися металлами: хромом, алюминием, никелем, титаном, вольфрамом, молибденом — придает сплавам склонность к пассивации при условии образования твердых растворов.

Хром, обладая высокой склонностью к пассивации в средах различной кислотности и анионного состава, является основным легирующим элементом КСС. Поляризационные кривые растворения

основных легирующих элементов КСС в растворе H_2SO_4 приведены на рис. 4.7. Область пассивации хрома (кривая 2) наступает при меньшем потенциале, а критический ток пассивации примерно на два порядка меньше, чем у железа (кривая 1). Это подтверждает тот факт, что хром обладает более высокой склонностью к пассивации, чем железо. Пассивность хрома обеспечивается образованием на его поверхности слоя оксида Cr_2O_3 .

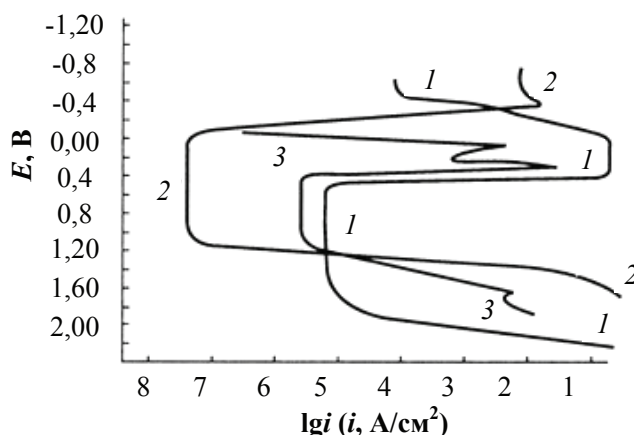


Рис. 4.7. Поляризационные кривые растворения:

1 — Fe; 2 — Cr; 3 — Ni в 1 Н H_2SO_4 при комнатной температуре [9]

Железо и хром имеют одинаковый тип кристаллической решетки — ОЦК с близкими периодами решетки и дают непрерывный ряд твердых растворов (рис. 4.8). Основной фазой сплавов Fe—Cr является δ -фаза (феррит). При определенных концентрациях хрома и в определенных температурных областях диаграммы присутствуют α -фаза (аустенит) и δ -фаза (интерметаллид Fe—Cr).

Коррозионная стойкость сплавов системы Fe — Cr подчиняется правилу Таммана. Согласно этому правилу скачкообразное повышение устойчивости сплава происходит при доле благородных или коррозионно-устойчивых атомов в сплаве, равной $n/8$, где n — целое число (1, 2, 3, 4, 6). Сплавы Fe—Cr, содержащие 11,8 % Cr, имеют в решетке твердого раствора $1/8$ долю атомов хрома. Это соответствует первой границе устойчивости, характеризующейся стойкостью сплава к разбавленной HNO_3 . При содержании 23,7 % Cr, что соответствует $2/8$ атомным долям хрома в сплаве, проявляется вторая граница устойчивости, ха-

рактеризующаяся стойкостью сплава в горячей разбавленной HNO_3 . Концентрация хрома около 35,8 %, т. е. приблизительно 3/8 атомных доли хрома в сплаве, соответствует границе устойчивости сплавов к таким активным средам, как царская водка.

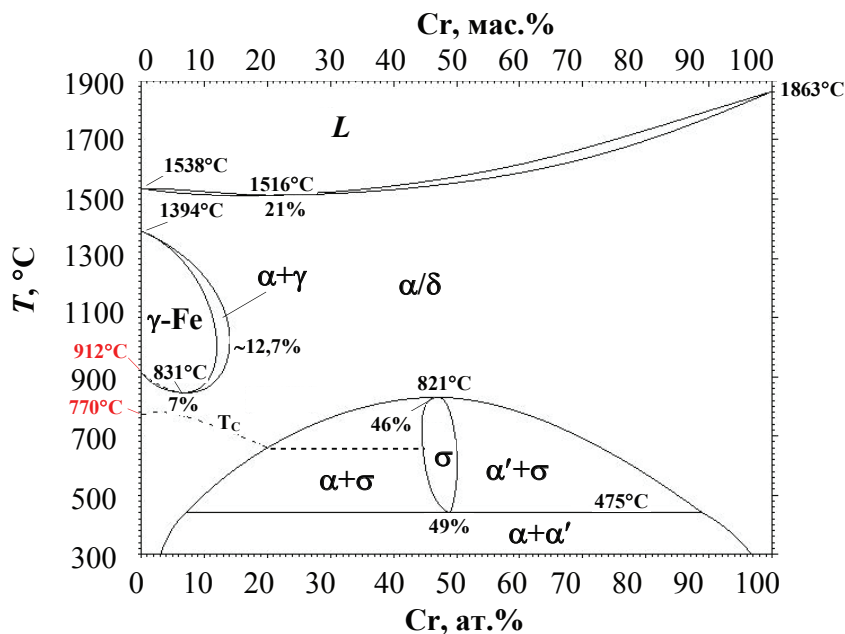


Рис. 4.8. Диаграмма состояния Fe—Cr [10]

Легирование хромом проявляется в том, что введение хрома в железо способствует улучшению пассивируемости и увеличению устойчивости пассивного состояния сплавов Fe—Cr. При достижении концентрации хрома, равной 12 %, происходит смещение критического потенциала пассивации сплавов в отрицательную сторону до значения равного $E_{\text{п}}$ чистого хрома (рис. 4.9, а). При указанном содержании хрома происходит и резкое скачкообразное снижение критического тока пассивации $i_{\text{п}}$, т. е. уменьшение скорости растворения металла (см. рис. 3.3).

Скорость питтинговой коррозии (K) сплавов Fe—Cr также существенно понижается при достижении концентрации 12 % Cr (рис. 4.9, б). При концентрации в сплавах 17 % Cr происходит второе резкое улучшение питтингостойкости. Сплавы, содержащие более 40 % Cr, как

и чистый хром, в водных средах вообще не подвергаются питтинговой коррозии.

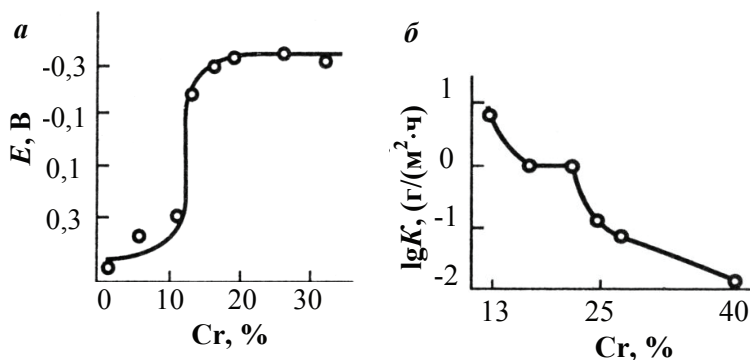


Рис. 4.9. Влияние содержания Cr в сплаве Fe—Cr на $E_{кр}$ в 0,1 Н H_2SO_4 (а); $i_{кр}$; K — в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (б) [9]

Скачкообразное увеличение коррозионной стойкости сплавов Fe—Cr при достижении 12 % Cr обусловлено происходящими при этой концентрации изменениями состава и свойств пассивирующей пленки. Так, пассивирующие слои сплавов с низким содержанием хрома состоят из оксидов железа. Они близки по своему составу к гидроксидам, образующимся на поверхности чистого железа. В сплавах, содержащих более 12 % Cr, внешние (контактирующие с раствором) слои пассивирующей пленки обогащены хромом, входящим в состав оксида Cr_2O_3 .

Основным недостатком хромистых сталей является их высокая склонность к хрупкому разрушению. Для преодоления этого недостатка коррозионно-стойкие стали легируют никелем. Благодаря высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости, никель используют и как основу для производства коррозионно-стойких конструкционных материалов.

Никель в сплавах с железом повышает коррозионную стойкость в слабоокисляющих или неокисляющих растворах электролитов. Так же, как и хром, при температурах близких к температуре плавления, никель образует с железом непрерывный ряд твердых растворов, имеющих ГЦК-решетку (рис. 4.10). При снижении температуры, γ -твердый раствор определенных концентраций претерпевает полиморфное превращение и сплав становится двухфазным, состоящим из α - и γ -фаз.

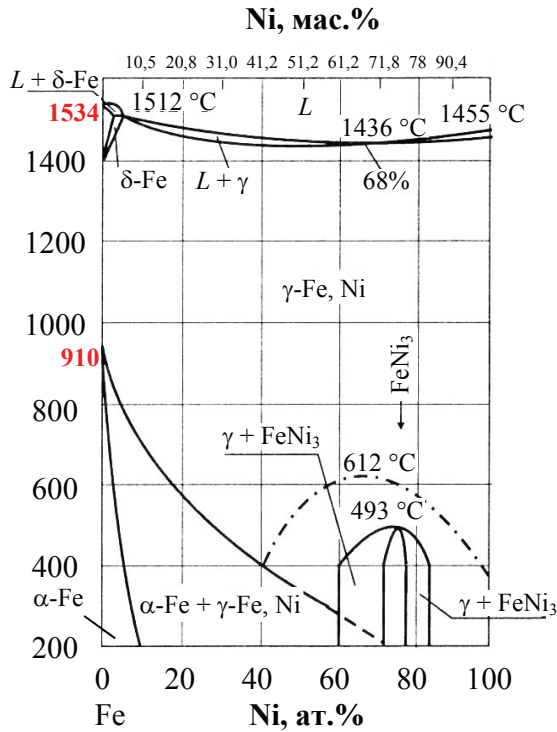


Рис. 4.10. Диаграмма состояния системы Fe — Ni

Электрохимическое поведение никеля в активном состоянии во многом сходно с рассмотренным ранее поведением железа. Однако активное растворение никеля в серной кислоте имеет специфическую особенность: на анодной поляризационной кривой имеются два максимума и, следовательно, два тафельских участка (см. рис. 4.7, кривая 3). Предполагается, что наличие второго тафельского участка обусловлено тем, что в сернокислых средах растворение никеля происходит по двум параллельным путям: с участием сульфат-ионов и с участием молекул H_2O . Оба процесса дают вклад в увеличение общего тока, и каждый из них доминирует в соответствующей области pH. Ширина пассивной области у никеля в кислых водных средах (0,43–1,35 В) существенно ниже, чем у хрома (0,0–1,10 В), а скорость растворения в пассивном состоянии приблизительно на два порядка величины выше. Пассивность обеспечивается образованием на поверхности защитного слоя, состоящего из NiO (подслой толщиной порядка 0,4 нм, прилегающий к метал-

лу) и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (подслой толщиной порядка 0,6 нм, контактирующий с электролитом).

Введение в сталь никеля способствует не только улучшению механических свойств вследствие аустенитизации структуры, но и облегчает пассивацию и повышает устойчивость пассивного состояния, в т. ч. в средах, провоцирующих развитие таких локальных коррозионных процессов, как питтинговая и щелевая коррозия. Повышение коррозионной стойкости сталей вследствие легирования их никелем не связано с изменением состава и свойств пассивирующей пленки, т. к. никель в составе пассивирующих пленок не обнаружен.

Стабилизируя аустенитную структуру, никель позволяет создать аустенитные хромоникелевые стали с высокой коррозионной стойкостью. Для описания сплавов системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Ni}$ используют изотермические разрезы тройной диаграммы их фазового равновесия. Такой разрез, полученный при комнатной температуре для системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Ni}$, представлен на рис. 4.11, где обозначены составы промышленных сталей.

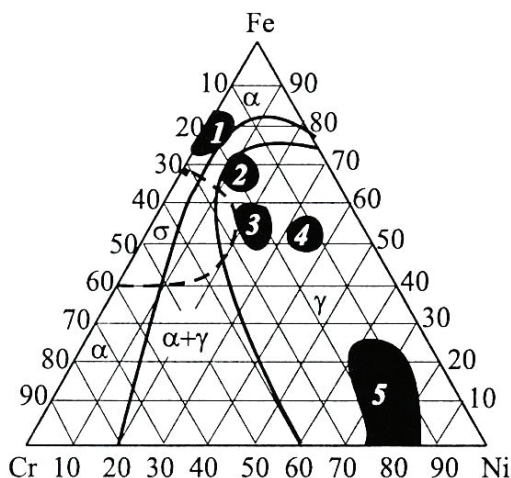


Рис. 4.11. Фазовое равновесие в системе $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Ni}$ при комнатной температуре (1–5 — области составов промышленных сталей и сплавов:

- 1 — ферритные Cr-стали; 2 — аустенитные стали типа Cr18Ni8;
- 3, 4 — аустенитные стали повышенной коррозионной стойкости;
- 5 — коррозионно-стойкие и жаростойкие Ni-сплавы) [9]

Более 70 % всех производимых нержавеющей сталей являются сталями аустенитного класса, содержащими 17 % и более хрома и больше

10 % никеля. Недостатком хромоникелевых аустенитных сталей является их низкая стойкость против коррозионного растрескивания, минимум которой приходится на наиболее широко распространенные стали типа Cr18Ni8. Использование никеля в качестве основы позволяет получить сплавы с высокой коррозионной стойкостью в сильных агрессивных средах (соляной, серной кислотах).

Для большего повышения коррозионной стойкости в состав хромоникелевых нержавеющей сталей вводят молибден. Молибден улучшает пассивируемость сталей в неокислительных средах, сужая область активного растворения, и способствует существенному снижению их склонности к питтинговой и щелевой коррозии за счет затруднения питтингообразования, облегчения репассивации, снижения скорости растворения металла в очагах локальной коррозии и увеличения инкубационного периода зарождения питтинга.

Молибден имеет ОЦК-решетку и обладает ограниченной растворимостью в железе. Увеличение устойчивости пассивного состояния хромоникельмолибденовых сталей объясняется вхождением молибдена в состав пассивирующих слоев. Предполагается, что при потенциалах пассивной области сталей, в которой молибден подвергается перепассивации, т. е. растворяется с образованием молибдат-ионов, происходит образование смешанных оксидов хрома и молибдена, обладающих более высокими защитными свойствами, чем оксид хрома.

Основным недостатком хромоникельмолибденовых сталей является их низкая стойкость в окислительных средах. Для придания хромистым и хромоникелевым сталям высоких прочностных характеристик, их дополнительно легируют вольфрамом. Кроме улучшения механических свойств, вольфрам, подобно молибдену, увеличивает коррозионную стойкость сталей, однако его действие оказывается не столь эффективным.

Смещение электродного потенциала сплава в положительную сторону происходит и при добавках меди, платины, палладия — катодном легировании, что также облегчает пассивирование сталей и сплавов и позволяет значительно повысить их коррозионную стойкость во многих агрессивных средах (рис. 4.12).

При создании коррозионно-стойких сталей, для получения необходимой структуры, свойств и обеспечения максимальной коррозионной стойкости учитывают также ферритообразующие и аустенитообразующие свойства легирующих элементов. Первыми обладают кремний, алюминий, молибден, вольфрам, ниобий, титан, ванадий, вторыми —

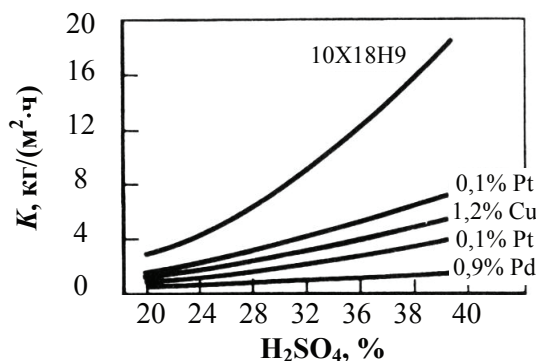


Рис. 4.12. Влияние катодного легирования на скорость коррозии стали 10X18H9 при выдержке 300 ч в растворах H_2SO_4 [7]

никель, марганец, кобальт, медь.

Марганец, при концентрациях 6–9 %, в комбинации с никелем обеспечивает по сравнению с хромоникелевыми сталями более высокую стабильность аустенита и более высокий предел растворимости углерода и азота. Однако, в отличие от никеля, он способен сохранить аустенитную структуру стали только при содержании

до 15 % Cr; при более высоком содержании хрома, низкоуглеродистые стали имеют двухфазную ($\alpha + \gamma$) или трехфазную ($\alpha + \gamma + \sigma$) структуру. Поэтому, при необходимости иметь в сталях более высокое содержание хрома для обеспечения необходимой коррозионной стойкости, требуется, наряду с марганцем, вводить другие аустенитообразующие элементы или заменять никель марганцем лишь частично.

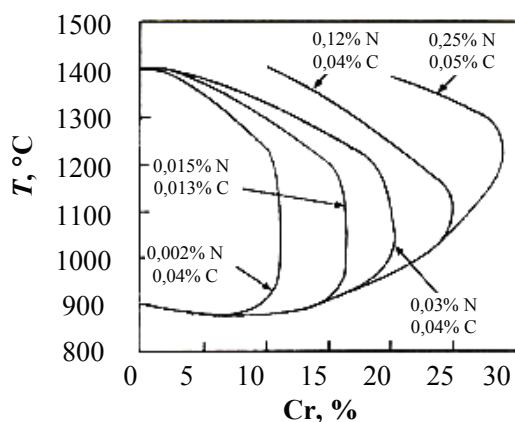


Рис. 4.13. Расширение области аустенита в системе Fe — Cr — C при увеличении содержания углерода и азота [2]

Углерод, входящий во многие коррозионно-стойкие, особенно в инструментальные коррозионно-стойкие, стали, существенно расширяет область существования аустенита (рис. 4.13). Так, 0,6 % C обеспечивает существование аустенита до содержания в стали 28 % Cr.

С точки зрения коррозионных свойств углерод является вредной примесью, т. к. он образует карбиды хрома (типа $Cr_{23}C_6$), которые обедняют γ -твердый раствор хромом.

Азот так же, как углерод, является сильным аустенитообразующим элементом (рис. 4.13). Он используется для упрочнения γ -твердого раствора КСС, причем сильнее, чем

углерод. Азот также замедляет выделение карбидных и интерметаллидных фаз из аустенита и повышает стойкость против питтинговой коррозии.

Титан и ниобий образуют карбиды TiC и NbC , удаляя углерод из твердого раствора и предотвращая выделение нежелательных карбидов $Cr_{23}C_6$. При их введении повышается стойкость сталей к локальным видам коррозии.

Кремний повышает кислотостойкость КСС. Алюминий входит в состав упрочняющих фаз, а также используется для измельчения зерна. Элементы S, Pb, Se вводят в сплавы для повышения механической обрабатываемости. Микродобавки РЗМ (бор и цирконий) улучшают механические свойства.

4.2.2. Влияние фазового состава

Промышленные стали являются гетерогенными системами, содержащими в твердом растворе посторонние фазы — избыточные фазы и неметаллические включения. Избыточные фазы (к ним относят карбиды, нитриды, силициды, бориды) и неметаллические включения (оксиды и сульфиды) образуются в результате взаимодействия примесных и легирующих элементов сталей и отличаются от матричного твердого раствора химическим составом, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами. Несмотря на их относительно небольшое количество (от сотых до десятитысячных долей процента), посторонние фазы вносят вклад в интегральную скорость анодного и катодного процессов и характер растворения сплава.

Влияние фаз на КС сталей определяется тем, насколько и каким образом различаются электрохимические характеристики фазы и металлической матрицы при потенциале свободной коррозии $E_{кор}$ стали. Если при $E_{кор}$ скорость растворения какой-либо фазы оказывается ниже, чем твердого раствора, то постепенное ее накопление на поверхности стали приведет к снижению общей скорости растворения стали за счет уменьшения доли растворяющейся поверхности и затруднения процессов массопереноса всех участников электрохимической реакции. Если при $E_{кор}$ скорость растворения фазы превышает скорость растворения металлической матрицы, то происходит ее избирательное растворение, часто приводящее к развитию локальных коррозионных процессов.

Таким образом, добиться повышения коррозионной стойкости КСС, сравнимого с достигаемым при дополнительном легировании достаточно большим количеством дорогостоящих и дефицитных ле-

гирующих элементов, можно регулированием их фазового состава. Для этого в структуре сталей предотвращают образование карбидов хрома и марганецсодержащих сульфидов, что достигается различными способами: рафинированием металла или модифицированием его элементами, обладающими более высоким, чем у хрома и марганца, сродством к углероду или сере, и образующими с ними более стойкие к коррозии соединения. Оба способа реализуются на стадиях выплавки и переплава металла.

4.2.3. Классификация КСС

Классификация КС-сталей базируется на их структуре, определяющей их основные физические и технологические свойства. КС-стали, в зависимости от соотношения феррито- (Cr, Mo, W, Si, Ti, Al, Nb, V) и аустенитообразующих (Ni, Mn, Co, Cu, C, N) легирующих элементов, подразделяют на ферритные (Ф), ферритно-мартенситные (Ф-М), мартенситные (М), аустенитные (А), аустенитно-ферритные (А-Ф) и аустенитно-мартенситные (А-М).

В соответствии с американской системой классификации КС-сталей, различают три основных класса КСС в зависимости от структуры. Каждый класс включает ряд сплавов, которые отличаются по составу, но обладают сходными физическими, магнитными и коррозионными свойствами. Основными классами нержавеющей сталей являются мартенситный, ферритный и аустенитный. Перечень основных российских и зарубежных марок КСС, выпускаемых про-

мышленностью, представлен в табл. 4.1.

При одновременном введении ферритообразующих и аустенитообразующих элементов в стали, в них могут наблюдаться различные структурные и фазовые составляющие. Для определения фазового состава металла сварных швов, А. Шеффлер построил структурную диаграмму, которая была модифицирована Шнейдером (рис. 4.14).

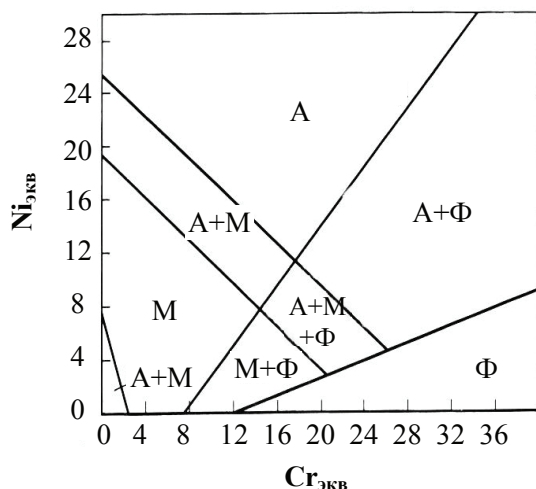


Рис. 4.14. Диаграмма Шеффлера [11]

Таблица 4.1

Химический состав сталей разного класса (по данным разных авторов)

Марка стали (аналог по UNS — AISI)	Химический состав (содержание элемента), %						
	C	Cr	Ni	Si	Mn	Ti	Прочие
Cr-СТАЛИ							
Стали ферритного класса							
08X13 (AISI 409, 410S, 410S, 429, S40500)	≤ 0,08	12–14	—	0,8	0,8	—	—
12X17 (AISI 430, S43000)	≤ 0,12	16–18	—	0,8	0,8	—	—
08X17T (AISI 439, S43036, S43900, TP430Ti)	≤ 0,08	16–18	—	0,8	0,8	5 C–0,8	—
15X25T (AISI 446, S44600)	≤ 0,15	24–27	—	1,0	0,8	5 C–0,9	—
15X28 (AISI 446)	≤ 0,15	27–30	—	1,0	0,8	—	—
Стали ферритно-мартенситного класса							
12X13 (AISI 410, S41000)	0,09–0,15	12–13	—	0,8	0,8	—	—
14X17H2 (AISI 431)	0,14–0,17	16–18	1,5–2,5	0,8	0,8	—	—
Стали мартенситного класса							
20X13 (420, S42000)	0,16–0,25	12–14	—	0,8	0,8	—	—
30X13 (AISI 420S, 420F, S42020)	0,26–0,35	12–14	—	0,8	0,8	—	—
40X13 (AISI 420, 420J2)	0,36–0,45	12–14	—	0,8	0,8	—	—
25X13H2 (422)	0,20–0,30	12–14	1,5–2,0	0,8	0,8–1,2	—	—
20X17H2 (431)	0,17–0,25	16–18	1,5–2,5	0,8	0,8	—	—
95X18 (440B, 440C, 440FSe)	0,90–1,00	17–19	—	0,8	0,8	—	—
Cr-Ni-СТАЛИ							
Стали аустенитно-мартенситного класса							
09X15N8Ю (631)	≤ 0,09	14,0–16,0	7,0–9,4	0,8	0,8	—	Al = 0,7...1,3
07X16N6 (301)	0,05–0,09	15,5–17,5	5,0–8,0	0,8	0,8	—	—
08X17H5M3 (AM350)	0,06–0,10	16,0–17,5	4,5–5,5	0,8	0,8	—	Mo = 3,0...3,5

Окончание табл. 4.1

Марка стали (аналог по UNS — AISI)	Химический состав (содержание элемента), %						
	C	Cr	Ni	Si	Mn	Ti	Прочие
Стали аустенитно-мартенситного класса							
09X17H7Ю (631, S17700)	≤ 0,09	16,0–17,5	7,0–8,0	0,8	0,8	–	Al = 0,5...0,8
09X17H7Ю1 (17–73Р)	≤ 0,09	16,0–18,0	6,5–7,5	0,8	0,8	–	Al = 0,5...0,8
06X16H7M2Ю (3Р15–7Ьш)	≤ 0,09	15,0–16,5	6,5–7,5	0,7	0,7	–	Mo = 1,0...2,0 Al = 0,5...1,0
Стали аустенитно-ферритного класса							
08X21H6M2Т (329, S32900)	≤ 0,08	20–22	5,5–6,5	≤ 0,8	≤ 0,8	0,20–0,40	Mo = 1,8...2,5
Стали аустенитного класса							
10X14Г14Н3Т	≤ 0,10	13–15	2,8–4,5	≤ 0,8	13–15	5(C–0,02) – 0,6	
10X14АГ15	≤ 0,10	13–15	–	≤ 0,8	14–16	–	N = 0,15...0,25
12X17Г9АН4 (AISI 202)	≤ 0,12	16–18	3,5–4,5	≤ 0,8	8–10,5	–	N = 0,15...0,25
08X17H13M2Т (316 Ешб Ы31635)	≤ 0,08	16–18	12–14	≤ 0,8	≤ 2,0	5C–0,7	Mo = 2...3
12X18Н9 (301, 302, 303, S30200)	≤ 0,12	17–19	8–10	≤ 0,8	≤ 2,0	–	
12X18Н9Т (321)	≤ 0,12	17–19	8–10	≤ 0,8	≤ 2,0	5C–0,8	
04X18Н10 (304L)	≤ 0,04	17–19	8–10	≤ 0,8	≤ 2,0	–	
08X18Н10Т (AISI 321, S32100)	≤ 0,08	17–19	8–10	≤ 0,8	≤ 2,0	5C–0,7	
12X18Н10Т (321, 321Н, S32100, S32109)	≤ 0,12	17–19	8–10	≤ 0,8	≤ 2,0	5C–0,8	
08X10Н20Т2 (S66286)	≤ 0,08	10–12	18–20	≤ 0,8	≤ 2,0	1,5–2,5	Al ≤ 1,0

По диаграмме можно ориентировочно определить фазовый состав стали в зависимости от ее состава, объединяя действия аустенитообразующих добавок в Ni-эквивалент и ферритообразующих — в Cr-эквивалент. Диаграмма показывает неравновесные структуры сталей после быстрого охлаждения с 1050 °С до комнатной температуры. Относительный вклад каждого элемента в установление структуры определяется Ni- или Cr-эквивалентом:

$$\text{Ni}_{\text{экв}} = \text{Ni} + \text{Co} + 30 \text{ C} + 25 \text{ N} + 0,5 \text{ Mn} + 0,3 \text{ Cu} \quad (1)$$

$$\text{Cr}_{\text{экв}} = \text{Cr} + 2 \text{ Si} + 1,5 \text{ Mo} + 5 \text{ V} + 5,5 \text{ Al} + 1,5 \text{ Nb} + 1,5 \text{ Ti} + 0,75 \text{ W}$$

Одна из поздних структурных диаграмм коррозионно-стойких сталей, предложенная Я. М. Потаком и Е. А. Сагалевиц, применима к закаленным сталям (рис. 4.15). Она соответствует структуре сталей после закалки от температур 1050–1100 °С, принятых в практике при термической обработке. В отличие от диаграммы А. Шеффлера, ее использование требует подсчета эквивалента ферритообразования $E_{\text{Ф}}$ с учетом ферритообразующей способности легирующих элементов и эквивалента мартенситообразования $E_{\text{М}}$ с учетом влияния легирующих элементов на положение мартенситной точки. Кроме того, предлагается учитывать обязательное присутствие в коррозионно-стойких сталях азота и углерода в количестве 0,02–0,04 %, для чего в левой нижней части диаграммы приведена графическая зависимость расчетных коэффициентов $K_{\text{Ф}}$ и $K_{\text{М}}$ от суммарного содержания азота и углерода.

Подсчет эквивалентов ферритообразования и мартенситообразования может быть произведен по следующим формулам:

$$E_{\text{Ф}} = \text{Cr} - 1,5 \text{ Ni} + 2 \text{ Si} - 0,75 \text{ Mn} - K_{\text{Ф}} (\text{C} + \text{N}) + \text{Mo} + \\ + 4 \text{ Al} + 4 \text{ Ti} + 1,5 \text{ V} + 0,5 \text{ W} + 0,9 \text{ Nb} - 0,6 \text{ Co} - 0,5 \text{ Cu}$$

$$E_{\text{М}} = 20 - [\text{Cr} + 1,5 \text{ Ni} + 0,7 \text{ Si} + 0,75 \text{ Mn} + K_{\text{М}} (\text{C} + \text{N}) + \\ + 0,6 \text{ Mo} + 1,5 \text{ V} + 1,1 \text{ W} + 0,2 \text{ Co} + 0,2 \text{ Cu} + 1,9 \text{ Ti} - 0,1 \text{ Al}]$$

Существенно, что в сталях аустенитно-мартенситного класса, при значениях $E_{\text{Ф}} > 6$, диаграмма предсказывает наличие в закаленном состоянии δ -феррита.

В коррозионно-стойких сталях, имеющих температуру начала мартенситного превращения $M_{\text{Н}}$ выше комнатной температуры, при закалке часть аустенита превращается в мартенсит, а при обработке холодом это превращение наблюдается и в более стабильных сталях, $M_{\text{Н}}$ которых ниже комнатной температуры. Если у стали температура на-

чала образования мартенсита деформации M_D выше комнатной температуры (обычно M_D выше M_N), то при деформации ниже M_D в структуре стали образуется мартенсит деформации. Для аустенитных сталей температура начала мартенситного превращения может быть определена из соотношения (Т. Гладмен, В. Холмс, Ф. Пикеринг)

$$M_N = 502 - 810 C - 1230 N - 13 Mn - 30 Ni - 12 Cr - 54 Cu - 46 Mo$$

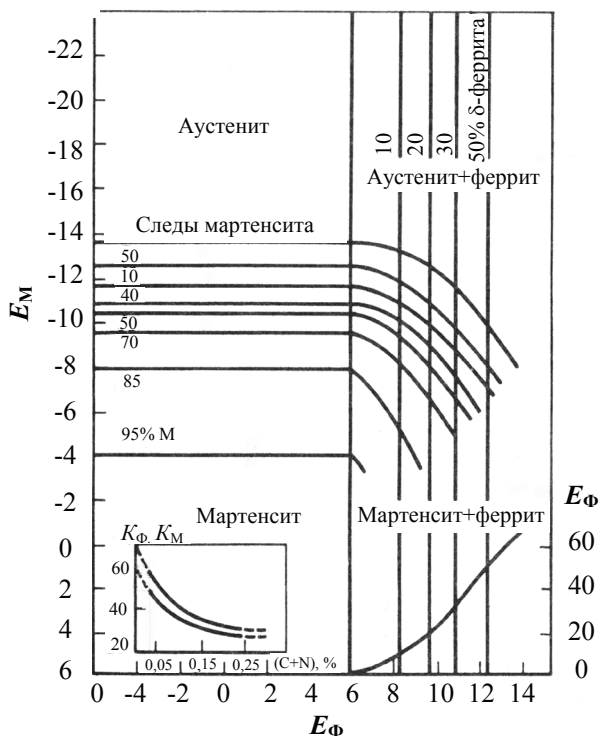


Рис. 4.15. Структурная диаграмма КСС [3]

Для определения температуры M_{D30} , при которой 50 % мартенсита образуется под воздействием деформации в 30 %, Т. Гладмен, Дж. Хаммонд и Ф. Марш предложили уравнение

$$M_{D30} = 497 - 462 (C + N) - 9,2 Si - 8,1 Mn - 13,7 Cr - 20 Ni - 18,5 Mo$$

Это соотношение используют для оценки способности к упрочнению при пластической деформации. Режимы термической обработки и механические свойства наиболее распространенных коррозионно-стойких сталей приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Механические свойства сталей разного класса

Марка стали (аналог по UNS — AISI)	Режим термообработки	Механические свойства (не менее)			
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ_5 , %	KCU, МДж/м ²
Сг-СТАЛИ					
Стали ферритного класса					
08X13 (AISI 409, 410S, 410S, S40500)	ГОСТ 5949: закалка 1000—1050 °C, масло, отпуск 700—800 °C, масло	410	590	20	0,98
12X17 (AISI 430, S43000)	ГОСТ 5949: отжиг 760—780 °C, воздух	245	390	20	—
08X17T (AISI 439, S43036, S43900, 430Ti)	ГОСТ 7350: отжиг 760—780 °C, воздух	—	440	18	—
15X25T (AISI 446, S44600)	ГОСТ 5582: отжиг 740—780 °C, воздух	—	530	17	—
15X28 (AISI 446)	ГОСТ 5949: отжиг 680—720 °C, воздух или вода	295	440	20	—
Стали ферритно-мартенситного класса					
12X13 (AISI 410, S41000)	ГОСТ 5949: закалка 1000—1050 °C, воздух или масло отпуск 700—790 °C, воздух, масло, вода	410	590	20	0,88
14X17H2 (AISI 431)	ГОСТ 5949: закалка 975—1040 °C, масло Отпуск 275—350 °C, воздух	835	1080	10	0,49
Стали мартенситного класса					
20X13 (420, S42000)	ГОСТ 5949: закалка 1000—1050 °C, вода или масло Отпуск 700—790 °C, воздух или масло	440	650	16	0,78
30X13 (AISI 420S, 420F, S42020)	ГОСТ 25054: закалка 1000—1050 °C, масло, отпуск 700—750 °C, воздух	588	735	14	0,29
40X13 (AISI 420, 420J2)	ГОСТ 5582: отжиг или отпуск 740—800 °C, воздух	—	550	12	—

Продолжение табл. 4.2

Марка стали (аналог по UNS — AISI)	Режим термообработки	Механические свойства (не менее)			
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ_5 , %	KCU, МДж/м ²
Стали мартенситного класса					
25X13H2 (422)	ГОСТ 18907: закалка 1030–1050 °C, воздух, отпуск 700 °C, воздух	—	730	9	—
20X17H2 (431)	СПТ 26.260.484–04: закалка 975–1020 °C, масло, отпуск 680–700 °C, воздух	650	850	16	0,49
95X18 (440B, 440C, 440FSe)	ГОСТ 5949: отжиг 885–920 °C, воздух	420	770	15	—
Cr–Ni–СТАЛИ					
Стали аустенитно–мартенситного класса					
09X15H8Ю (631)	ГОСТ 5582: нормализация 1040–1080 °C	—	1080	20	—
07X16H6 (301)	ГОСТ 5582: закалка 960–990 °C, воздух, обработка холодом –70 °C 2 ч, отпуск 350–400 °C, воздух	835	1080	12	—
08X17H5M3 (AM350)	ГОСТ 5582: закалка 1030–1080 °C, воздух	610	1180	20	—
09X17H7Ю (631, S17700)	ГОСТ 7350: закалка и высокий отпуск	735	830	12	0,49
09X17H7Ю1 (17–7PH)	ГОСТ 5632: закалка с 1030–1070 °C, воздух, отпуск 740–760 °C, воздух, повторный отпуск 550–600 °C, воздух	750	830	12	0,50
06X16H7M2Ю (PH15–7Mo)	Закалка с 1060–1070 °C, воздух	1170	1310	6	—
Стали аустенитно–ферритного класса					
08X21 H6 M2 T (329, S32900)	Закалка 1000–1050 °C, воздух	350	600	18	0,60
Стали аустенитного класса					
10X14Г14НЗТ	ГОСТ 5949: закалка 1000–1080 °C, воздух или масло	245	640	35	—
10X14АГ15	Закалка 950–1100 °C, вода	370	740	45	—

Окончание табл. 4.2

Марка стали (аналог по UNS — AISI)	Режим термообработки	Механические свойства (не менее)			
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ_5 , %	KCU, МДж/м ²
Стали аустенитно-ферритного класса					
12X17Г9АН4 (AISI 202)	Закалка 1050—1080 °С, вода	345	690	40	—
08X17Н13М2Т (316Ti, S31635)	ГОСТ 7350: закалка 1030—1080 °С	196	510	40	—
12X18Н9 (301, 302, 303, S30200)	ГОСТ 7350: закалка 1050—1120 °С, вода или водяной душ	216	530	38	—
12X18Н9Т (321)	ГОСТ 7350: закалка 1030—1080 °С, вода или воздух	216	530	38	—
04X18Н10 (304L)	ГОСТ 7350: закалка 1050—1100 °С, вода	175	490	45	—
08X18Н10Т (AISI 321, S32100)	ГОСТ 7350: закалка 1000—1080 °С, вода или воздух	206	509	43	—
12X18Н10Т (321, 321Н, S32100, S32109)	ГОСТ 7350: закалка 1000—1080 °С, вода, воздух	236	530	38	—
08X10Н20Т2 (S66286)	Закалка 950—1000 °С, вода или масло	390	690	25	0,98

4.3. Пассивность КСС

Основа КС-сталей — сплавы Fe — (12...30 %)Cr. На рис. 4.16 показаны анодные кривые для сплавов Fe—Cr в растворе H_2SO_4 . Видно, что, при повышении содержания хрома, пассивируемость сплавов возрастает и приближается к пассивируемости чистого хрома. При 26 % Cr, появляется катодная петля, свидетельствующая о самопроизвольном пассивировании поверхности на участке формирования пассивной пленки (между $E_{\text{П}}$ и $E_{\text{ПП}}$ — см. рис. 3.1).

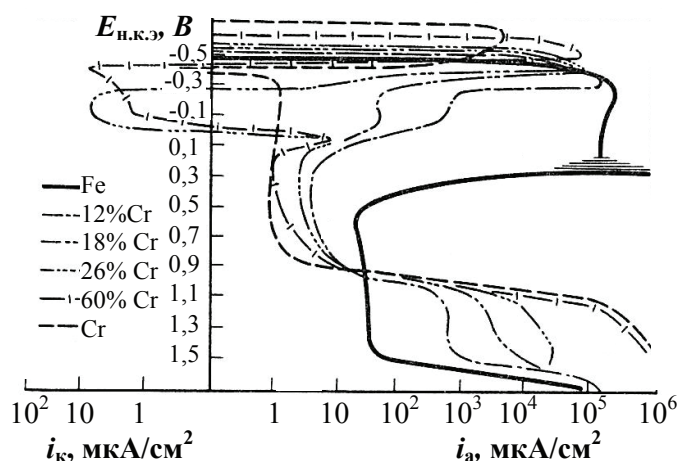


Рис. 4.16. Поляризационные кривые для сплавов Fe—Cr в 1 М H_2SO_4 при 25 °С ($E_{\text{н.к.э}}$ — потенциалы, измеренные относительно насыщенного каломельного электрода) [7]

Из рис. 4.17 следует, что наиболее резкое изменение $E_{\text{П}}$ происходит при содержании в сплаве 12–16 % Cr. Потенциалы коррозии ($E_{\text{КОР}}$) сплавов хрома находятся в данных условиях в активном состоянии и смещаются в отрицательную сторону пропорционально содержанию хрома в сплаве, как и потенциалы $E_{\text{П}}$ и $E_{\text{ПП}}$, что свидетельствует об облегчении процесса пассивации при анодной поляризации и о возможности самопассивации сплавов в процессе коррозии при наличии в растворе окислителя. Способность самопассивироваться определяет коррозионную стойкость этих сталей и условия, в которых они могут успешно применяться, — окислительные среды и установление соответствующего потенциала $E_{\text{П}}$.

Пассивность КС-сталей изучалась многими отечественными и зарубежными исследователями. В основе пленочной теории пассивности металлов лежит предположение М. Фарадея о том, что поверхность металла приобретает пассивное состояние в результате наличия на ней химически связанного кислорода. Этой же точки зрения придерживались Ю. Р. Эванс, В. А. Кистяковский и др. В связи с развитием новых электронно-спектроскопических методов, возможности исследователей существенно расширились, однако очень малая толщина пассивных пленок затрудняет исследование их структуры.

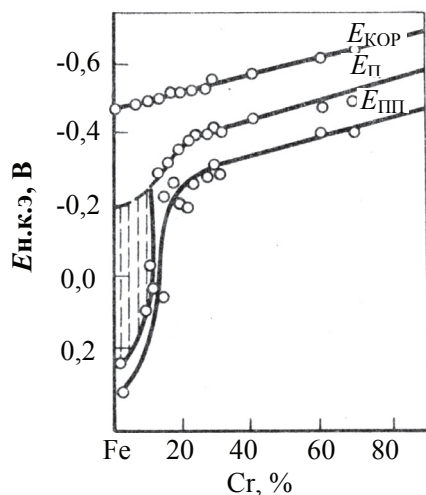


Рис. 4.17. Влияние содержания хрома на потенциалы $E_{\text{КОР}}$, $E_{\text{П}}$ и $E_{\text{ПП}}$ сплавов Fe—Cr в 1 М H_2SO_4 при 25 °C [5]

4.3.1. Толщина пассивных пленок

Измерение эллипсометрическим методом показало, что на Fe—Cr—Ni-сталях (в буферном растворе с $\text{pH} = 8,4$) толщина пассивных пленок линейно возрастает со смещением потенциала сплава в пассивной области в положительную сторону и уменьшается с увеличением степени легирования в ряду: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-10Cr} \rightarrow \text{Fe-10Cr-10Ni}$. Например, на поверхности стали Fe—18Cr—10Ni в 1 М H_2SO_4 (25 °C) толщина пленки при анодной поляризации увеличивается от 0,5 (при 0,1 В) до 1,5 нм (при 0,8 В н. к.э.).

Измерения, проведенные на высоколегированных (9–28 % Cr; 23 % Ni; 3 % Mo; 3 % Cu) сталях в растворах H_2SO_4 при комнатной температуре, показали, что при коррозионных потенциалах толщина образующейся пленки не превышает 1,0–2,5 нм. При анодной поляризации этой стали в 35%-й H_2SO_4 при комнатной температуре в пассивной области — 0–1,0 В (н. в.э.), толщина пленки соответственно увеличивается в пределах 1,0–3,0 нм. Измерение толщины пленки на стали Fe—18Cr—10Ni, с поверхности которой предварительно была полностью удалена в бромметанольном растворе воздушная пленка, показало, что она изменялась от 1,3 нм (при –0,11 В) до 2,3 нм (при 0,79 В)

в подкисленной ($\text{pH} = 0$) 1 М Na_2SO_4 . Таким образом, пассивность КСС обусловлена образованием на их поверхности тонких (1–3 нм) защитных пленок.

4.3.2. Состав пленок

Изучение методом оже-спектроскопии состава пленок на стали Cr18Ni10 показало, что, при пассивации в 1 Н H_2SO_4 в течение 1 ч при 0,4 В, пленка обогащается хромом, причем обогащения пленки никелем в этих условиях не происходит. Влияние потенциала анодной поляризации этой стали в 1 М H_2SO_4 на обогащение пассивной пленки хромом показано на рис. 4.18. Соотношение Cr/Fe на поверхности возрастает с увеличением потенциала, достигая максимального значения при 0,4 В, и затем снижается до начала перепассивации. Уменьшение Cr/Fe после 0,4 В связано с увеличением содержания

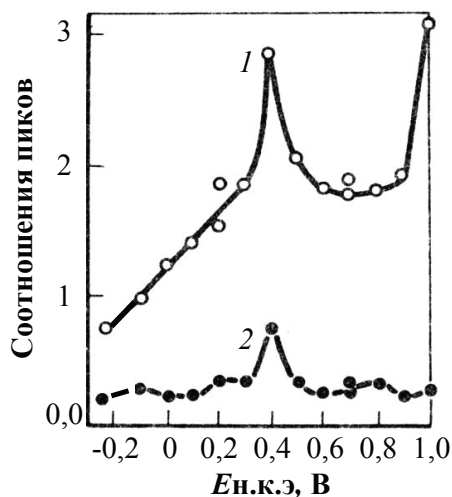


Рис. 4.18. Соотношения концентраций Cr/Fe (1) и Ni/Fe (2) на поверхности стали Cr18Ni10 при анодной поляризации [7]

железа в пассивной пленке при достижении $E_{\text{п}}$ железа в данных условиях и с торможением скорости его растворения. То же относится к никелю. Небольшое увеличение отношения Ni/Fe при 0,4 В связано с тем, что никель пассивируется несколько раньше, чем железо, и при дальнейшем увеличении потенциала, вследствие повышения в пленке содержания никеля и железа, это отношение снижается до начала перепассивации.

Методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) исследовалось состояние пассивных пленок на сплавах Fe–Cr, содержащих 4–30 % Cr после двухминутной, одно-, пятидесяти- и трехсотчасовой выдержках при 25 и 70 °С в воде, насыщенной кислородом. Результаты показали, что, при 1 ч выдержки в воде комнатной температуры, толщина оксидных пленок составляет несколько нанометров; 1–50 ч выдержки при 70 °С приводит к обогащению оксидной пленки хромом. При этом хром со-

держится больше в наружном слое оксида и степень обогащения пленки выше для сплавов с более низким содержанием хрома. Увеличение длительности пассивации до 300 ч не приводит к заметному увеличению содержания хрома в пленке на высокохромистых сплавах.

Наружный оксидный слой (в 3–5 атомных слоев) состоит из $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а внутренний — из оксида шпинельного типа. Толщина оксидной пленки уменьшается с ростом продолжительности пассивации и содержания хрома в сплаве. Самая тонкая (2 нм) пленка получена на высокохромистой стали после длительной выдержки. Первоначально состав пленки соответствует составу сплава, после выдержки в воде состав оксидного слоя изменяется из-за преимущественного перехода железа в раствор и сохранения хрома в пленке.

Составы пассивных пленок изучались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на сплавах Fe–9,7; 12,5; 14,7; 20,4; 50 ат. % Cr. Пленки получали путем выдержки сплавов при 100 и 500 мВ (н. к.э) в 1 М H_2SO_4 , насыщенной азотом. При –500 мВ на сплавах с 9,7; 12,5 и 50 % Cr поверхностный слой соответствовал составу сплава. Пленки, образованные при 100 и 500 мВ, были обогащены хромом, причем состав слоя металла непосредственно под пассивной пленкой соответствовал составу в объеме сплава. Следовательно, обогащение хромом происходит за счет преимущественного растворения железа. У сплава с 9,7 ат. % Cr при 100 мВ состав пассивной пленки отвечал составу сплава в активном состоянии.

Кислород в пленках был обнаружен в виде двух пиков большей и меньшей энергии связи, которые были приписаны связям металла с группами OH^- или адсорбированными молекулами воды и связям М–О. При увеличении содержания хрома в сплавах увеличивался связанный в пленках кислород, наибольший рост его доли наблюдался при содержании в сплаве 20 % Cr. Это коррелировало с обогащением хромом оксидных пленок и способностью сплавов к пассивации. Таким образом, пассивные пленки на сплавах обогащены хромом, а их наружные слои — водой или группами OH^- .

Наличие воды или групп OH^- в пассивной пленке, выявленное методами электронной спектроскопии, подтверждает выводы более ранних исследований, в которых было показано с помощью трития присутствие связанной воды в пассивной пленке. Количество связанной воды определяется содержанием хрома в сплаве. При увеличении содержания хрома увеличивается содержание в пленке кислорода в виде связи М — ОН.

4.3.3. Структура пленок

Структура пленок исследовалась методом электронной дифракции на отражение пленок непосредственно на поверхности КСС или на просвет пленок, отделенных от поверхности.

Пассивные пленки, полученные на стали Fe–18Cr–10Ni при обработке в растворах HNO_3 и $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или потенциостатически, не дают четких колец, имеются только диффузные линии или гало. Следовательно, пленки на стали 18Cr10Ni аморфны. Методом электронной дифракции сплавов Fe–Cr было показано, что, по мере увеличения в сплаве содержания хрома в оксидных пленках, полученных при потенциостатической поляризации в 1 Н H_2SO_4 , уменьшается их структурное соответствие с основой. Если на железе и сплаве Fe — 5 % Cr структура пленок — это шпинель, имеющая хорошее соответствие с решеткой основы, то на стали с содержанием хрома более 12 % Cr это соответствие нарушается. Пассивные пленки на стали с 19 % Cr имеют главным образом аморфную структуру, а с 28 % Cr — полностью аморфную структуру.

Таким образом, пассивная пленка на КСС — это гидратированная оксидная пленка с аморфной структурой. Ионы М, образующие при анодном растворении MOH^+ -ионы, захватываются молекулами H_2O и осаждаются на поверхности, а также входят в состав пассивной пленки. Предложенная модель подчеркивает роль связанной воды в реакции образования пленки. Связанная вода, входящая в состав пленки, играет важную роль в реакции разрушения пленки в растворах, содержащих Cl^- , саморастворения пассивной пленки в кислоте и восстановлении окислителей на пассивной поверхности.

При изучении влияния молибдена на электрохимическое поведение было установлено, что он снижает ток пассивации (1 % Мо уменьшает ток пассивации на порядок). У молибденсодержащих сталей потенциал пассивации несколько смещается в отрицательную область, ток в пассивном состоянии уменьшается, время самоактивации увеличивается, $E_{\text{пт}}$ смещается в положительную сторону. Таким образом, молибден существенно улучшает пассивируемость КСС.

Микрохимическим анализом отделенных с поверхности КСС пассивных пленок было показано, что они обогащены молибденом и кремнием. Этим объяснилась повышенная стойкость Мо-сталей к ПК. Однако более поздние электронно-спектроскопические исследования пассивных пленок на этих сталях противоречат друг другу. По одним данным, в пассивных пленках молибден обнаруживается и его содер-

жание выше, чем в сплаве. По другим — молибден в пассивных пленках либо не обнаруживается, либо его содержание такое же, как в сплаве или меньше. На основании изучения парциальных скоростей растворения Fe—Cr—Mo-сплавов γ -спектроскопическим методом было сделано заключение об обогащении их поверхности молибденом во всей области пассивных потенциалов при поляризации в H_2SO_4 .

Методом ЭСХА и сканирующей оже-спектроскопии с использованием специальной методики, практически исключающей воздействие кислорода на сталь при переносе образцов из электрохимической ячейки в вакуумную систему приборов, был исследован состав оксидных пленок на сталях Cr22Ni17Mo3,6 и Cr19Ni11Mo1,7. Пленки анализировали после выдержки сталей в 0,1 М HCl + 0,4 М NaCl при потенциалах $E_{\text{КОР}} = - (0,4 \dots -0,2)$ В в активной и при $-0,1 \dots + 0,2$ В (н. к.э) в пассивной областях. Результаты показали очень существенное (примерно до 25 %) обогащение поверхности молибдена при потенциале коррозии и после поляризации образцов в активной области. При смещении потенциалов к положительным значениям в пассивную область, содержание молибдена в пленке уменьшается до 10 %.

Для сплавов Fe—12; 24; 49 % Cr—11 % Mo показано, что, при анодной поляризации первых двух сплавов в 1 М HCl и третьего в 8 М HCl, пассивные пленки были обогащены молибденом, причем в большей степени поверхностные слои этих пленок. При более высоких потенциалах и в области перепассивации молибдена, наблюдалось обеднение пленок этим элементом, в то время как ток в пассивном состоянии даже при потенциалах перепассивации молибдена был значительно ниже, чем для чистого хрома. Поверхность сплава Fe—12Cr—11Mo, подвергшегося ПК, была обогащена молибденом.

Благоприятное действие молибдена на пассивацию сплавов связывают с торможением растворения стали, возможно, из-за образования на поверхности в процессе активного растворения промежуточной фазы с более высоким содержанием легирующих элементов хрома, никеля, молибдена, чем в стали, или блокирующим действием атомов молибдена на активные центры в кристаллической решетке матрицы. Влияние молибдена на стабильность пассивного состояния в области положительных потенциалов, где он растворяется, а содержание его в пленке при этом понижается, можно объяснить образованием ионов Mo^{6+} , стабилизирующих пассивную пленку.

Вопросы

1. Что такое коррозия и в чем отличие коррозии от эрозии?
2. Какова основная причина коррозии?
3. Объясните механизм электрохимической коррозии.
4. Что определяет, анод это или катод, и почему коррозия возникает на аноде?
5. С чем связана электрохимическая гетерогенность поверхности металлов?
6. Что такое пассивация металлов?
7. Почему алюминий и хром показывают превосходную коррозионную стойкость?
8. Как влияет механический фактор на коррозию сталей?
9. Обсудите различия и сходство между МКК и КРН.
10. Кратко опишите каждый из видов локальной коррозии.
11. Назовите причину возникновения межкристаллитной коррозии.
12. Каковы способы защиты сталей от МКК?
13. Каковы условия возникновения КРН?
14. Как влияют структура и металлургический фактор на КРН?
15. Назовите основные пути создания коррозионно-стойких сплавов.
16. В чем сущность катодного модифицирования сталей?
17. Охарактеризуйте коррозионную стойкость железа как основы сталей.
18. Какие элементы повышают коррозионную стойкость сталей?
19. Ваше представление о правиле $n/8$ Таммана.
20. Какие фазы и фазовые превращения в системе Fe — Cr вы знаете?
21. К какому структурному классу относятся стали типа X18H8?
22. Какова роль титана и ниобия в КСС?
23. Как классифицируют коррозионно-стойкие стали?
24. Каково назначение диаграмм Шеффлера и Потака — Сагалевиц?
25. Какова природа пассивных пленок на КСС?

РАЗДЕЛ Б. КОРРОЗИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ КСС

Глава 5. Cr-стали разных классов

Структура Fe—Cr-сплавов, их механические и технологические свойства определяются главным образом содержанием хрома и углерода. На структурной диаграмме (рис. 5.1), построенной на основе анализа диаграммы состояния Fe—Cr—C, линиями *AB* и *AC* ограничены области существования фаз δ и γ при высоких температурах, левее *AC* — область чисто ферритных сталей, не имеющих превращения $\delta \rightleftharpoons \gamma$ и не подвергающихся упрочняющей обработке.



Рис. 5.1. Структурная диаграмма сплавов Fe—Cr—C [7]

Между *AC* и *AB* — область полуферритных сталей с частичным превращением $\delta \rightleftharpoons \gamma$. Правее *AB* — область чисто мартенситных сталей, которые при закалке из γ -области могут быть получены как в чисто

мартенситном состоянии, так и во всех промежуточных стадиях распада мартенсита. Мартенситные Сг-стали делятся линией MN , характеризующей движение точки эвтектоидного превращения при возрастании содержания хрома, на стали доэвтектоидные с ферритоперлитной структурой, эвтектоидные с чисто перлитной структурой по линии MN и заэвтектоидные с карбидоперлитной структурой в отпущенном состоянии.

Мартенситные Сг-стали могут закаливаться при довольно малых скоростях охлаждения (например, на воздухе). При более резких охлаждениях в структуре Сг-сталей может фиксироваться нераспавшийся аустенит. На диаграмме нанесены составы наиболее важных стандартных сталей.

5.1. Мартенситные стали

Мартенсит образуется в системе Fe—Сг при фазовом превращении сдвигового типа, происходящем при быстром охлаждении стали (закалке) из аустенитной области фазовой диаграммы, для которой характерна ГЦК-структура. Стали этого класса после закалки имеют объемноцентрированную тетрагональную-структуру (ОЦТ), и они магнитны.

Мартенсит определяет твердость закаленных мартенситных КСС. В этом состоянии они имеют высокую прочность и относительно низкую ударную вязкость (см. табл. 4.2). Для получения оптимальных механических свойств, стали термически обрабатывают. Благодаря малой критической скорости закалки, стали 30X13, 40X13 закаливаются на мартенсит при охлаждении на воздухе (рис. 5.2). Закалку изделий из этих сталей проводят после выдержки при температурах 950—1020 °С, т. к. только выше этих температур происходит полное растворение в аустените карбидов $Cr_{23}C_6$. После закалки сталь 40X13 имеет твердость HRC 56—58, после отпуска при 200—300 °С — 50, а после отпуска при 600 °С — 32—34. В интервале 480—520 °С наблюдается существенное снижение пластичности и ударной вязкости сталей из-за развития отпускной хрупкости.

При отпуске в интервале 200—370 °С снимаются внутренние напряжения без изменения структуры и прочностных свойств. При более высоких температурах отпуска (550—650 °С) происходит распад мартенсита с образованием карбидов типа $Cr_{23}C_6$, при этом прочность стали снижается, а ударная вязкость повышается. Например, у стали с 0,3 %

С и 13 % Cr при отпуске при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma_B = 1600\text{ МПа}$, ударная вязкость (по Изоду) 22 Дж, при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma_B = 850\text{ МПа}$, ударная вязкость 100 Дж.

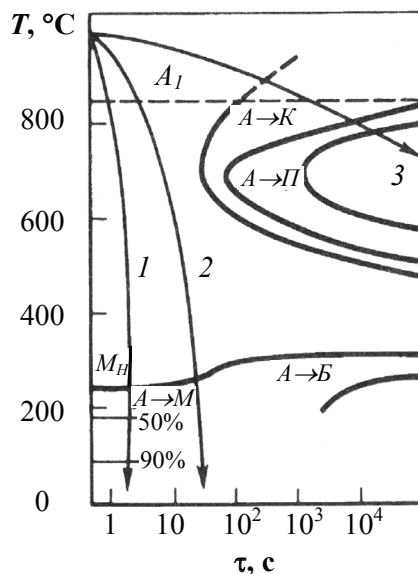


Рис. 5.2. Диаграмма изотермического распада переохлажденного аустенита стали 40Х13:

1 — закалка в масле; 2 — охлаждение на воздухе; 3 — охлаждение в печи [3]

Мартенситные КСС имеют наилучшую КС после закалки, причем стойкость сталей с разным содержанием углерода практически одинакова. Низкий отпуск (до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$) не влияет на стойкость. При высокотемпературном отпуске (выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) КС сталей снижается (рис. 5.3), что связано с выпадением карбидов Cr_{23}C_6 и обеднением хромом прилегающей к ним ферритной матрицы. С увеличением продолжительности отпуска ($\tau_{\text{отп}}$), концентрация хрома в феррите выравнивается и стойкость стали повышается. Аналогично влияет повышение $T_{\text{отп}}$ (до $700\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$): вследствие увеличения скорости диффузии хрома, перепад его концентрации в феррите снижается, в результате чего КС повышается.

Степень обеднения хромом ферритной фазы увеличивается с повышением содержания углерода в стали, соответственно при этом понижается КС сталей в отожженном состоянии. В связи с этим на практике используют стали с варьированием содержания углерода и хрома: чем выше в стали содержание углерода, тем больше требуется хрома для

обеспечения необходимой коррозионной стойкости. Так, если при 0,15 % С или менее необходимо 12–14 % Cr, то при 0,2–0,4 % С необходимо 13–15 % Cr, а при 0,6–1,0 % С — 14–16 % Cr.

Легирование мартенситной стали, содержащей 0,4 % С и 14 % Cr, молибденом (1,14 %) повышает ее КС в 5%-й уксусной кислоте при всех температурах (100–700 °С) двухчасового отпуска. Сталь, содержащая 0,2–0,3 % С и 13 % Cr, обладает минимальной устойчивостью к питтингу и общей коррозии в 3 % растворе NaCl после отпуска при 500 °С. Для аналогичной стали, содержащей 0,06 % С, тот же эффект наблюдается в результате отпуска при 650 °С. Поэтому следует избегать отпуска Cr-сталей при температурах 450–650 °С.

Стали с 13 % Cr достаточно стойки к общей коррозии в атмосфере, слабых растворах органических кислот и солей и в других слабоагрессивных средах.

КСС мартенситного класса в основном используют для изделий, работающих на износ, в качестве режущего инструмента, для упругих элементов и конструкций в пищевой и химической промышленности, находящихся в контакте со слабоагрессивными средами (например, 4–5%-й уксусной кислоте, фруктовых соках и др.). Эти стали применяют после закалки и отпуска на заданную твердость. К типичным применениям мартенситных КСС относятся и лопатки паровых турбин.

5.2. Ферритно-мартенситные стали

Стали данного класса, в отличие от мартенситных, имеют меньшую твердость, более высокие пластические и технологические свойства, отличаются повышенной вязкостью (см. табл. 4.2) и удовлетворительной свариваемостью.

По КС стали близки к сталям мартенситного класса, и стали с 13 % Cr отличаются пониженной стойкостью к ПК и КР в средах, содержа-

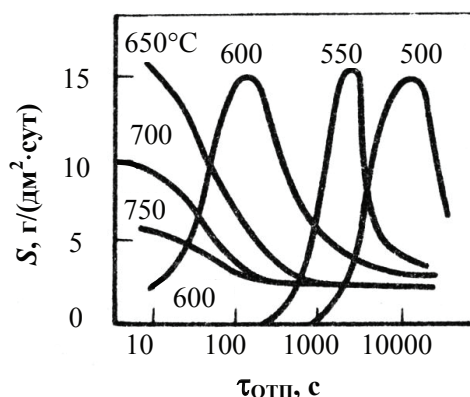


Рис. 5.3. Влияние температуры и продолжительности отпуска закаленной от 980 °С КС-мартенситной стали 30X13 в 10% HNO₃ при 20 °С [7]

щих ионы Cl^- , хотя в целом обладают хорошей коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, в слабоагрессивных средах (в слабых растворах солей, кислот).

Сталь 12Х13 относится к ферритно-мартенситным и имеет в структуре 10–15 % δ -феррита. После закалки от 1030–1050 °С и отпуска при 680–700 °С сталь обладает комплексом высоких механических свойств; структура стали представляет собой ферритокарбидную смесь. В стали 08Х13 $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение при нагреве происходит только частично, поэтому она склонна к неполной закалке, а структура стали после быстрого охлаждения состоит из феррита и небольшого количества низкоуглеродистого мартенсита, из которого при отпуске выделяются карбиды.

Стали 12Х13 и 08Х13 широко применяют для сварных изделий, работающих в слабоагрессивных средах. Из стали 12Х13 изготавливают изделия, эксплуатируемые в пищевой (мясо-молочной, спиртоводочной) промышленности, а также в азотной, уксусной кислотах при комнатной температуре. Сталь 08Х13 используется для конструкций, работающих в атмосферных условиях, воде и влажном паре.

5.3. Ферритные стали

5.3.1. Стали, содержащие 0,08–0,15 % С

Ферритные КСС имеют ОЦК-решетку, как и α -модификация чистого железа, которая устойчива при температуре ниже 910 °С.

В малоуглеродистых сплавах системы Fe — Cr, высокотемпературный аустенит (или γ -фаза) существует, только если он содержит менее 13 % Cr. При увеличении содержания хрома выше 12 %, сплавы представляют собой ферритную фазу во всем интервале температур вплоть до точки плавления. Они магнитны и умеренно упрочняются при холодной обработке; термообработка не дает такого эффекта.

Ферритные стали имеют наилучшую коррозионную стойкость после медленного охлаждения от температуры 925 °С или после отжига при 650–815 °С.

Ферритные нержавеющие стали повышенной чистоты содержат добавки молибдена и пониженное содержание углерода и азота. Иногда их легируют титаном или ниобием для повышения допустимого содержания углерода и азота. Все эти сплавы можно закаливать от 925 °С без ухудшения коррозионных свойств. Благодаря тому, что они со-

храняют пассивность в агрессивных средах, их КС обычно выше, чем у обычных ферритных и некоторых аустенитных сталей, представленных в табл. 4.1. Они более устойчивы, например, в растворах NaCl , HNO_3 и различных органических кислот. Если по какой-либо причине происходит локальная или общая депассивация этих сталей, то они корродируют с большей скоростью, чем активированные никельсодержащие аустенитные КС-стали, имеющие в своем составе такое же количество хрома и молибдена.

Ферритные хромистые стали имеют высокую коррозионную стойкость в азотной кислоте, водных растворах аммиака, аммиачной селитре, смеси азотной, фосфорной и фтористоводородной кислот, а также в других агрессивных средах.

Термическая обработка ферритных сталей зависит от конкретных условий производства и эксплуатации. Для того чтобы избежать хрупкости при 475°C , выделения σ -фазы и склонности к МКК, проявляющиеся в различных температурных областях (рис. 5.4), применяют отжиг при $560\text{--}800^\circ\text{C}$ с учетом временных характеристик τ_{\min}^σ и τ_{\min}^{475} или закалку с нагревом в интервале $870\text{--}950^\circ\text{C}$ в течение 1 ч с охлаждением в воде.

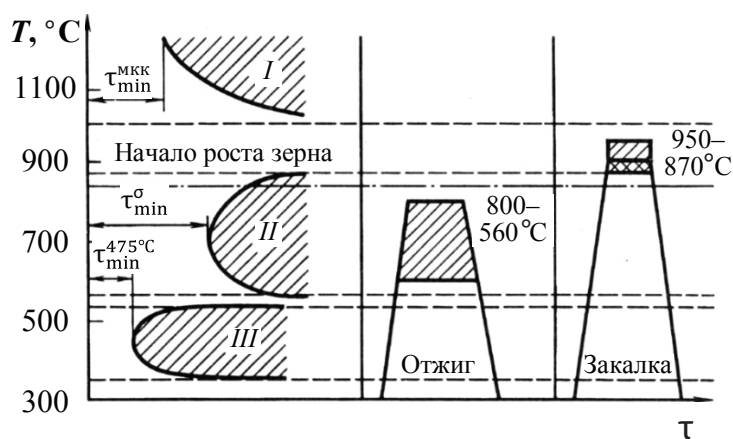


Рис. 5.4. Схема термической обработки ферритных хромистых сталей:

I — МКК; *II* — выделение σ -фазы; *III* — хрупкость 475°C [12]

Cr-стали ферритного класса можно с успехом использовать при работе в агрессивных средах в интервале температур $100\text{--}350^\circ\text{C}$, кото-

рый с одной стороны ограничен хладноломкостью, а с другой — началом развития хрупкости 475 °C.

Стали этого класса содержат 16–18 % или 25–30 % Cr и 0,08–0,15 % C. При 18 % Cr или более коррозионная стойкость сталей значительно повышается. При относительно высоком содержании хрома, ограниченной концентрации никеля (и других аустенитобразующих элементов), можно получить чисто ферритную структуру (см. рис. 4.11). Ферритная структура этих сталей дает ряд осложнений: хладноломкость (резкий переход от вязкого состояния к хрупкому при снижении температуры), хрупкость 475 °C, хрупкость, связанную образованием σ -фазы, высокотемпературную хрупкость, связанную со склонностью к росту зерна при относительно кратковременных нагревах выше 850–900 °C, как следствие, низкую пластичность сварных соединений, и склонность к МКК.

Причина хрупкости 475 °C — расслоение феррита на $(\alpha + \alpha')$ -фазы (см. рис. 4.8). Хрупкость 475 °C может ожидаться после нагрева в область температур 450–530 °C (в широком диапазоне содержания хрома в Fe–Cr-сплавах). Эта хрупкость может быть устранена путем нагрева до 600 °C и быстрого охлаждения до комнатной температуры.

Длительного нагрева в области существования $(\alpha + \sigma)$ -фазы следует избегать из-за возможного появления (очень медленного, сначала на границах зерен) σ -фазы, представляющей собой хрупкий интерметаллид FeCr. Ее образованию благоприятствует высокое содержание хрома, молибдена и холодная пластическая деформация. Присутствие в стали σ -фазы увеличивает твердость, снижает пластичность, коррозионную стойкость стали. Опасность ее появления велика в ходе длительной эксплуатации при повышенных температурах, но она может быть растворена при нагреве более 900 °C и быстром охлаждении.

В высокохромистых сталях, содержащих углерод и азот среднего и выше среднего уровня, нагрев до 1000 °C может привести к резкому снижению вязкости и пластичности при комнатной температуре. Этот эффект вызван помимо роста зерна выделением карбонитридов.

При более 18 % хрома ухудшается технологичность сплавов, затрудняется сварка. Потеря пластичности сварных швов происходит из-за роста зерна, температуры 475 °C и высокотемпературной хрупкости

и в меньшей степени из-за образования σ -фазы. Зона сварных соединений имеет пониженную коррозионную стойкость и склонность к МКК.

МКК у чисто хромистых сталей возникает после нагрева стали до 900 °С и медленного охлаждения вследствие низкой растворимости углерода в α -фазе, что приводит к выпадению карбидов хрома, если концентрация углерода превышает предел его растворимости (0,01 %) в α -фазе. Поэтому снижение содержания углерода до 0,03 % (что используется для аустенитных сталей) не решает проблемы МКК ферритных сталей. Для устранения склонности стали к МКК, надо уменьшить содержание углерода до 0,01 % или нагреть сталь до 800–900 °С, а затем быстро охладить. Следует отметить что, хотя условия возникновения МКК у ферритных и аустенитных сталей разные, причина МКК одна — обеднение хромом зоны твердого раствора вокруг выпавших Cr-карбидов.

Хромистые ферритные стали с 17 и 25 % Cr имеют высокую коррозионную стойкость в растворах HNO_3 . Сталь с 17 % Cr устойчива в 65%-й HNO_3 ниже 50 °С, еще более высокую стойкость имеет сталь с 25 % Cr. Стойкость ферритных сталей к ПК возрастает при увеличении в них содержания хрома и легировании молибденом.

Хромистые ферритные стали значительно более стойки к КР, чем аустенитные стали марки Cr18Ni10.

У стали 15X25T коррозионная стойкость в растворах NaOH выше, чем у X18Ni10T. Это подтверждено при эксплуатации греющих камер выпарных установок в производстве NaOH. Поскольку сварка стали 15X25 T затруднена, трубы с трубной решеткой из этих сталей соединялись развальцовкой. Для повышения качества таких соединений (устранения холодных трещин) использовали трубы из стали X25T после вакуумно-термической обработки (ВТО).

Метод ВТО, разработанный для удаления углерода и азота из труб стали X25T, экономичен и сравнительно прост в применении. Он заключается в нагреве труб в вакууме до 1300–1350 °С, выдержке в окислительной среде при 135–328 КПа, последующей выдержке при остаточном давлении 135–1,35 Па (для снижения концентрации азота в стали) и охлаждении. Например, в трубах 38 × 2,5 мм из стали 08X25 с 0,07 % С и 0,06 % N после ВТО содержание углерода снизилось до 0,007 %, а азота — до 0,03 %. После такой обработки трубы имеют лучшую пластичность и значительно более высокую

ударную вязкость, чем сталь 15X25, а также температуру хладноломкости -20°C .

Легирование сталей, содержащих 17–25 % Cr; 2–4 % Ni; 1,5–2 % Mo; 1 % Si повышает их коррозионную стойкость. Исследование стали 0X25T, легированной 0,5–3 % Ni; 0,5–3 % Mo или 0,5–3 % Re, показало, что ее скорость коррозии в H_2SO_4 снижается уже при содержа-

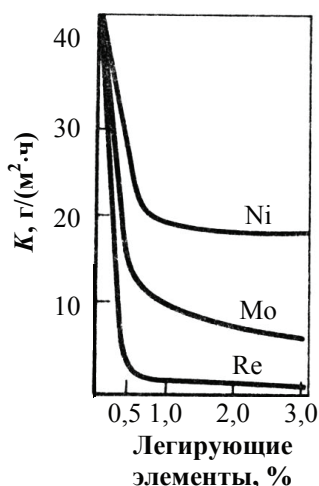


Рис. 5.5. Влияние легирующих элементов Ni, Mo, Re на КС стали X25 в 1Н H_2SO_4 при 25°C (120 ч) [7]

нии в сплаве 0,5 % легирующей добавки (рис. 5.5). По эффективности добавка рения близка к палладию или платине. При легировании стали рением сильно снижается перенапряжение выделения водорода и возрастает КС за счет смещения потенциала стали в положительную сторону, в область пассивных значений.

Изучение характера влияния легирующих добавок на скорость анодного и катодного процессов позволило заключить, что повышение коррозионной стойкости Cr-сталей, легированных никелем или молибденом, обусловлено в основном снижением скорости анодного растворения. Следует отметить, что никель так же, как медь и рений, может влиять на катодный процесс. Выдержка

Cr-сталей в H_2SO_4 при потенциале $E_{\text{кор}}$ приводит к накоплению на поверхности стали никеля, имеющего в этих условиях меньшую скорость растворения, чем хром и железо. Поскольку его перенапряжение выделения водорода ниже, чем у хромистой стали, накопление никеля на поверхности приводит к смещению потенциала стали в положительную сторону, что было показано для стали X25H6T, корродирующей в H_2SO_4 . Но, вследствие того что водород на никеле выделяется при потенциалах более отрицательных, чем $E_{\text{пп}}$, самопассивация легированных никелем Cr-сталей не происходит.

Исследовалось влияние азота на структуру и коррозионные свойства Fe—Cr-сплавов с избыточными фазами — нитридами $(\text{FeCr})_4\text{N}$ (ϵ -фаза) и Cr_2N . Технологичными с повышенной коррозионной стойкостью являются сплавы, содержащие 8–25 % Cr при 0,15–0,25 % N, с ферритной структурой. Коррозионные испытания этих сплавов в 5%-х

растворах минеральных кислот, а также NaCl и NaOH показали, что сплавы, содержащие Cr_2N , имеют более высокую коррозионную стойкость и более положительные стационарные потенциалы. Вероятно, этот нитрид является эффективным катодом, облегчающим пассивацию сплава.

Поскольку высокохромистые Fe-сплавы, несмотря на их хорошую коррозионную стойкость в ряде сред, отличаются низкими технологическими свойствами, постольку они находят более широкое применение не для сварных конструкций, а в виде литейных сплавов или чугунов, а также как жаростойкий конструкционный материал.

Снижение концентрации углерода и азота в ферритных сталях с повышенным содержанием хрома значительно улучшает их механические и технологические свойства и создает более широкую возможность использования в качестве конструкционных материалов.

5.3.2. Суперферриты

Недостаточная пластичность чисто хромистых сталей при обычных температурах и особенно хрупкость и склонность к растрескиванию сварного шва сильно ограничивали их широкое применение как конструкционных КС-материалов. В 1951 г. было установлено, что сплавы хрома вакуумной плавки не имеют хрупкости при комнатной температуре, если содержание примесей внедрения в них: $< 0,003\% \text{ C}$ и $< 0,010\% \text{ N}$. На рис. 5.6 дана примерная граница между хрупким и пластичным состоянием Cr-сталей при комнатных температурах в зависимости от содержания в них хрома и примесей внедрения ($\text{C} + \text{N}$). Чем выше в стали содержание хрома, тем ниже должно быть содержание $\text{C} + \text{N}$ для сохранения низкотемпературной пластичности. Это, как известно, обеспечивает и пластичность сварного шва.

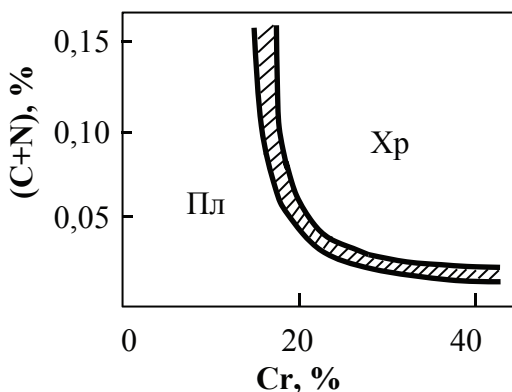


Рис. 5.6. Области хрупкого и пластичного состояний Fe—Cr-сплавов при комнатной температуре в зависимости от содержания хрома и примесей внедрения $\text{C} + \text{N}$ [7]

КС сталей ферритного класса повышается с увеличением содержания в них хрома, уменьшением содержания C + N. С учетом этого были разработаны стали с низким суммарным содержанием C и N (0,025–0,035 %), содержащие 18–28 % Cr и 2–4 % Mo, стабилизированные титаном или ниобием. Эти стали называют *суперферритами*; они имеют высокую стойкость во многих агрессивных средах, стойки против КРН, ПК и ЩК.

В 1970 г. были значительно усовершенствованы и внедрены новые методы промышленной очистки стали от примесей внедрения (углерода, азота, кислорода). В сталях, выплавленных в электродуговой печи, содержание углерода обычно составляет 0,05 %, при использовании низкоуглеродистой шихты — минимально 0,03 %; в сталях, выплавленных с аргонокислородной продувкой, — обычно 0,05 %, минимально 0,01–0,02 % и в сталях электронно-лучевого переплава (ЭЛП) — обычно 0,001 %, минимально 0.

Наиболее эффективен метод обезуглероживания аргонокислородной продувкой через расплавленную сталь (АКО). Одно из преимуществ АКО — возможность получения низкого уровня углерода из высокоуглеродистой шихты с относительно минимальными потерями хрома из-за связывания углерода и серы кислородом и снижения их содержания в стали. Например, в США в 1978 г. более 90 % КСС было выплавлено методом АКО.

Образование аустенита в ферритных сталях этого типа нежелательно, т. к. при охлаждении происходит мартенситное превращение, что повышает твердость, снижает пластичность сталей, вызывает склонность к МКК. Наибольшее количество аустенита образуется при температурах 1000–1100 °С, при более высоких температурах содержание аустенита снижается (см. рис. 4.13). Для предотвращения этого явления уменьшают содержание углерода или вводят титан, ниобий, молибден (стали 08X18T, 015X18M2B), которые способствуют получению однофазной структуры, а образование карбидов титана и ниобия снижает склонность к росту зерна и улучшает коррозионную стойкость, в частности, сварных швов. В стали марки 12X17 при высокотемпературном нагреве возможно образование аустенита, количество которого зависит от содержания углерода. Только при $C \leq 0,03$ % в структуре стали наблюдается чисто ферритная структура.

Методы получения сталей с низким содержанием углерода и азота совершенствуются. В Японии предложен модифицированный

процесс вакуумно-кислородно-аргонного рафинирования для производства ферритных КСС с ультранизким содержанием примесей внедрения. Источником хрома в этом процессе служит феррохром, содержащий 1,7–3,3 % С и 0,02–0,04 % N. Предварительное обезуглероживание до 0,8–2,0 % С осуществляется продувкой O_2 через расплавленный металл в дуговой печи. При этом происходит и десульфурация, затем рафинирование в вакуумированном ковше сначала продувкой O_2 , а потом аргоном. В промышленных плавках сталей Cr16Mo1 и Cr26Mo1, полученных этим методом, содержится 0,0010–0,0025 % С и 0,0020–0,0055 % N. В настоящее время в США, ФРГ, Японии, Швеции и России выплавляется ряд ферритных хромистых КСС повышенной чистоты по примесям внедрения.

Повышенная стойкость этих сталей к хлоридному КРН, ПК, ЩК и к МКК, а также отсутствие или низкое содержание в них дефицитного никеля делают эти стали в ряде случаев предпочтительными перед аустенитными КСС.

Одна из первых изученных ферритных сталей с пониженным содержанием углерода и азота — сталь 26-1 состава, мас. %: 26 Cr; 1 Mo; $2 \cdot 10^{-3}$ C; $8 \cdot 10^{-3}$ N — имеет $\sigma_T = 320$ МПа (вместо 250 МПа для аустенитной стали типа Cr18Ni8) и $\psi = 86$ % (вместо 65 %), $\sigma_B = 490$ МПа (вместо 600 МПа) и $\delta = 42$ % (вместо 55 %). Ударная вязкость исследуемой хромистой стали ЭЛП остается высокой, до -38 °С, а при более низких температурах резко снижается. Сталь хорошо сваривается в инертном газе: сварной шов вязкий, с хорошими механическими и коррозионными свойствами. Эта сталь имеет высокую стойкость к МКК, ПК и КРН. Испытания в муравьиной (рис. 5.7) и уксусной 95%-х кислотах при 125 °С в течение 7 сут показали, что ее КС значительно выше, чем у стали Cr18Ni8 и Cr18Ni12Mo2,5 в таких же условиях.

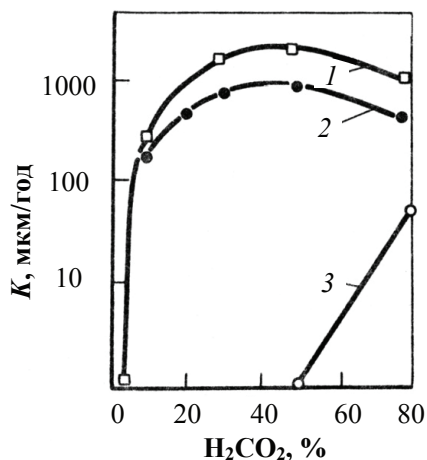


Рис. 5.7. Влияние концентрации муравьиной кислоты на КС Cr–Ni- и Cr-сталей:
 1 — Cr19Ni9C0,02N0,04;
 2 — Cr17Ni12Mo2,5C0,02N0,04;
 3 — Cr26Mo1C0,02N0,08 (ЭЛП) [7]

Исследования свойств высокохромистых сталей привели к созданию ряда ферритных сталей повышенной чистоты по примесям внедрения. Легирование молибденом Cr-сталей значительно повысило их стойкость к ПК и ЩК. Практически все созданные ферритные КС-стали повышенной чистоты по примесям внедрения содержат 1–4 % Мо. Новые ферритные стали можно разбить на три группы:

- 1) относительно низколегированные стали, например, типа Cr18Mo2 (Швеция);
- 2) стали с более высоким содержанием хрома — суперферриты первого поколения: Cr26Mo (США), Cr30Mo2 (Япония), Cr28Mo2 (ФРГ);
- 3) стали с высоким содержанием хрома — суперферриты второго поколения: Cr29Mo4 без Ni и с 2 % Ni (США), Cr25Mo4Ni4 (Швеция) и Cr28Ni4Mo2, стабилизированная Nb (Германия).

5.3.3. Стали типа Cr18Mo2

Стали Cr18Mo2 обычно содержат 18–20 % Cr, 2 % Мо. Установленные предельные содержания: 0,025 % C и 0,025 % N и $C + N \leq 0,03$ % — в сталях этого типа — результат многих исследований. Чтобы поддерживать концентрации углерода или азота на этом уровне, стали должны переплавляться методом АКО или вакуумно-кислородного обезуглероживания (ВКО). Однако даже такие низкие концентрации углерода и азота не устраняют полностью склонность сталей к МКК. Поэтому в качестве стабилизаторов в эти стали вводят $Ti + Nb = 0,20 + 4(C + N) \leq 0,80$ %. Ферритные стали Cr18Mo2 устойчивы к КРН. По стойкости к ПК и ЩК они превосходят обычные ферритные стали, а также аустенитную сталь Cr18Ni8. Их стойкость в уксусной, лимонной, молочной и фосфорной кислотах выше, чем стали Cr18Ni8, и почти сравнима со стойкостью стали Cr18Ni12Mo2, но недостаточна в щелочах и сильных кислотах.

В России была разработана безникелевая ферритная сталь 015X18M2Б (ЭП882) состава, %: $\leq 0,015$ C; $\leq 0,015$ N; $\leq 0,03$ S; $\leq 0,5$ Mn; 16,5–18 Cr; 1,5–2,0 Мо; 0,3–0,5 Nb; $\leq 0,02$ Si; $\leq 0,015$ P; $\leq 0,3$ Ni; $\leq 0,2$ Al; $\leq 0,15$ Cu; $\leq 0,05$ Co. Исследование этой стали после часовой выдержки при 800 °С, охлаждения на воздухе и дополнительного старения (125 сут) при 350, 450 и 550 °С показало, что при $T_{\text{СТАР}} = 350$ и 550 °С механические свойства (σ_B , $\sigma_{0,2}$, δ , ψ) при растяжении существенно

не изменяются, а при $T_{\text{СТАР}} = 450^\circ\text{C}$ наблюдается упрочнение. Температура хладноломкости по мере повышения температуры старения сдвигается в сторону более высоких значений. Поскольку температура хладноломкости стали без ниобия уже в исходном состоянии превышала комнатную, было изучено влияние этого легирующего элемента. Показано, что 0,2–0,3 % Nb сдвигает температуру хладноломкости стали в область отрицательных температур и сохраняет высокую стойкость стали к МКК. Отмечается, что сталь хорошо сваривается неплавящимся W-электродом в аргоне.

Исследования усталостной и КУ-прочности стали 015X18M2Б (на базе 10^8 циклов со скоростью 2800 циклов в минуту) показали, что вода при 350°C не снижает уровень ее усталостной прочности. Сталь обладает высокой стойкостью к общей, атмосферной коррозии и ЩК (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Стойкость стали 015X18M2Б к ЩК, общей
и атмосферной коррозии [7]

Коррозионная среда	$T_{\text{ср}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{ср}},\text{ МПа}$	$\tau_{\text{исп}},\text{ ч}$	$V_{\text{кор}},\text{ мг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$	
Общая коррозия					
Водный раствор (5 мг $\text{Cl}^-/\text{кг}$, 1 мг $\text{O}_2/\text{кг}$)	280	6,5	2500	4,5	
	20	—	3000	0,1	
Водный раствор (5—50 мг $\text{Cl}^-/\text{л}$, 0,3—6 мг $\text{O}_2/\text{л}$)	350	16,8	3000	7	
Искусственная морская вода (содержа- ние солей 30 г/л)	20		3000	0,05	
	80		3000	0,61	
	100		3000	0,32	
Атмосферная коррозия					
Промышленная атмосфера			5000	0,65	
Щелевая коррозия				$V_{\text{кор}},\text{ мг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$	$b_3,\text{ мкм}$
Водный раствор (1 мг $\text{Cl}^-/\text{л}$, 0,3—6 мг $\text{O}_2/\text{л}$)	350	16,8	2000	0,165	0—5
				1,57	100
				0,59	250
				0.60	1000

Примечание. $T_{\text{ср}}$ — температура среды; $P_{\text{ср}}$ — давление среды; b_z — ширина зазора.

Стойкость к КРН (время до разрушения $\tau_{\text{разр}}$) у стали 015X18M2Б значительно выше, чем у 08X18H10T (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Стойкость к КРН сталей 015X18M2Б и 08X18H10T
в различных кипящих средах [7]

Среда	$\tau_{\text{разр}}, \text{ч}$	
	015X18M2Б	08X18H10T
42 % MgCl_2	1000	2–5
25 % NaCl + 0,5 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	500	2–5
Водный раствор (200 мг $\text{Cl}^-/\text{кг}$, 3–6 мг $\text{O}_2/\text{кг}$)	3000	300–700

Примечания: 1. $\sigma_{\text{КР}} > \sigma_{\text{T}}$. 2. В стали ЭП-882 при испытании в течение 3000 ч трещин не обнаружено.

Сталь 015X18M2Б предназначена для изготовления теплообменного оборудования энергетических установок, рекомендуется также для применения в химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Статистический анализ характера коррозионных разрушений нержавеющих сталей в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности показал, что примерно 40 % разрушений обусловлены КРН и КУ и более 24 % из них происходят в аустенитной КСС. Наиболее перспективный метод борьбы с этими видами коррозии — замена аустенитных сталей ферритными типа Cr18Mo2. Так, в трубах теплообменника из стали Cr18Ni10 с малым содержанием углерода под действием хлоридсодержащих растворов (10–20 мг $\text{Cl}^-/\text{л}$) происходило сильное КРН. Аустенитные трубы заменили ферритными из стали Cr18Mo2 ($\text{C} + \text{N} < 0,02$). После двух лет эксплуатации следов КР не обнаружено.

Высокочистые по примесям внедрения ($\text{C} + \text{N}$) высокохромистые стали Cr18Mo2 применяются для трубопроводов и резервуаров горячей воды, теплообменников, контактирующих с органическими кислотами, синтетическими детергентами и мылами, для ректификационных колонн, солнечных коллекторов, винодельческих установок.

Разработана свариваемая ферритная КС-сталь 03X18БФЮ, освоены технологии ее выплавки и сварки. Сталь высокопластична, хорошо штампуются в холодном и горячем состояниях, используется при температуре $-10...+300^\circ\text{C}$, рекомендуется для применения в азотно-кислых средах и щелочах взамен 12X18H10T.

5.3.4. Cr–Mo–стали типа 26–1, 30–2, 28–2, 29–4 и стали с никелем Стали 26–1

Стали 26–1 содержат, %: 26 Cr; 1 Mo; $\leq 0,01$ C и $\leq 0,01$ N ($C + N < 0,011$). Для сохранения стойкости к КРН в сталях содержится $Ni + 3Cu \leq 0,8$ %. Марки сталей этого типа: E-Brite, 26–1 (США), Orion 26–1 (Франция).

Стали стойки к КРН в хлоридах и высокотемпературной воде, содержащей хлориды и кислород, имеют высокую стойкость к ПК в хлоридсодержащих средах и к ЩК. Коррозионная стойкость сталей 26–1 во многих органических и неорганических кислотах, мочеvine превосходит стойкость аустенитных сталей типа Cr18Ni8 и Cr18Ni12Mo2.

Чтобы стали без стабилизаторов не подвергались МКК, содержание в них $C + N$ должно быть менее 0,01 %. Но производство таких сталей с очень низким содержанием углерода и азота весьма дорого и трудноосуществимо. Стабилизацию сталей титаном или ниобием можно использовать для устранения склонности к МКК даже у сталей с недостаточно низким уровнем углерода и азота, полученным методом АКО. Была разработана более экономичная стабилизированная сталь 26–1S, в которой при более высоком уровне $C + N$ (не более 0,05 %) удалось устранить склонность к МКК, а все другие свойства — технологические, механические, коррозионные — были близки к свойствам стали 26–1.

Химический состав стали 26–1S, стабилизированной титаном, %: $\leq 0,06$ C; $\leq 0,75$ Mn; $\leq 0,04$ P; $\leq 0,02$ S; $\leq 0,075$ Si; $\leq 0,5$ Ni; 25–27 Cr; 0,75–1,50 Mo; $\leq 0,2$ Cu; $\leq 0,04$ N; 0,2–1,0 Ti; $\leq 0,05$ ($C + N$).

Результаты испытания на склонность («+» — есть, «–» — нет) к МКК сталей (1–4) с разным соотношением $Ti/(C + N)$ после 10 мин выдержки при 1150 °C и охлаждения на воздухе или в воде (табл. 5.3) показали, что стабилизированные стали с $Ti/(C + N) \geq 9$ гораздо более стойки к МКК, чем нестабилизированные, даже только с 0,03 % C и 0,01 % N.

Таблица 5.3

Склонность сталей с разным соотношением $Ti/(C+N)$ к МКК [7]

Элементы	Содержание элементов, %, в сталях			
	1	2	3	4
C	0,03	0,019	0,020	0,014
N	0,01	0,028	0,026	0,016
Ti	—	0,250	0,420	0,490

Окончание табл. 5.3

Элементы	Содержание элементов, %, в сталях			
	1	2	3	4
Ti/(C+N)	—	5,3	9,1	16,3
<i>Склонность сталей к МКК в водных растворах кислот</i>				
CuSO ₄ + 16/50 % H ₂ SO ₄	+	+	—	—
10 % HNO ₃ + 3 % HF	+	+	—	—
Fe ₂ (SO ₄) + 50 % H ₂ SO ₄	+	+	+	+
Щавелевая кислота	+	+	—	—

В растворе сульфата железа в H₂SO₄ ни одна из сталей 26-1 не оказалась стойкой к МКК. Нестойки к МКК в этом растворе, а также в HNO₃ и обычные ферритные нержавеющие стали, стабилизированные титаном. Их коррозия обусловлена селективным растворением карбидов или нитридов титана в среде с высоким окислительным потенциалом.

Определение склонности к ПК по $E_{\text{ПТ}}$ сталей 26-1S, а также аустенитных Cr18Ni10 и Cr18Ni12Mo2 в деаэрированной морской воде (рН = 7) при 25; 60 и 90 °С показало значительные преимущества стали 26-1S. Аналогичные результаты были получены при определении склонности к ШК по минимальной температуре ее начала на образцах, выдержанных в 0,1 % HCl + 10 % FeCl₃·6 H₂O, или в синтетической морской воде с 1 % K₃Fe(CN)₆ для увеличения ее окислительного потенциала, или в проточной морской воде.

Сталь 26—1S более коррозионно-стойка, чем аустенитные стали типа Cr18Ni10 и Cr18Ni12Mo2 в органических кислотах. В неорганических концентрированных кислотах H₃PO₄, разбавленных H₂SO₄ или HCl, КС стали 26-1S снижается, что связано с нарушением ее пассивного состояния и невозможностью репассивации в данных условиях.

Результаты ЭХ-исследований в 50%-м NaOH без хлорида или с 0,2 % Cl⁻ при 135–140 °С показали, что поведение сталей 26-1S и 26-1 одинаково: обе стали в этих условиях находятся в пассивном состоянии. Сталь 26-1, стойкая в щелочных средах, используется в качестве конструкционного материала для оборудования в производстве щелочи.

Сталь 26-1 значительно более стойка в КР в хлоридных средах, чем стали 18Cr10Ni и 18Cr12Ni2Mo (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Стойкость $\tau_{\text{разр}}$, ч, к КР сталей 26-1S, Cr18Ni10
и Cr18Ni12Mo2 в разных средах [7]

Состояние стали	Состав коррозионной среды			
	45 % MgCl_2 при 155 °C	2 % CaCl_2 при 160 °C	28 % NaCl при 105 °C, pH = 7	60 % CaCl_2 + + 0,1 % HgCl_2 при 100 °C
26-1 S отожженная	500	310	1440	720
26-1 S после сварки	400	310	720	540
Cr18Ni10 закаленная	2	21	120	24
Cr18Ni12Mo2 зака- ленная	16	21	720	48

Рассмотрим механические свойства стали 26-1S. Ее предел прочности выше, а пластичность ниже, чем аустенитных сталей. Температура хладноломкости зависит от размера зерна и толщины образца. Удовлетворительная ударная вязкость может быть получена при минимальном размере зерна, при быстром охлаждении после отжига или горячей прокатки. Сталь хорошо сваривается аргоно-дуговым способом. Утолщенные сечения после сварки желательно отжечь для улучшения пластичности.

Коррозионные свойства сталей 26-1S и 26-1 практически одинаковы, поэтому одинаковы и области их применения. Так, из аналогичной стали ХМ-27 (%: 0,002 С; 0,01 N; 26 Cr; 1 Mo; 0,1 Nb) изготавливают оборудование для очистки сырой нефти, гидросульфидирования, производства водорода, очистки машинного масла и кислых вод. Трубы из стали ХМ-27 успешно используются в перегревателе пара на установке для очистки ненасыщенного газа от бутана, в то время как сталь типа Х17 в этих условиях подверглась ПК.

В России производят трубы из суперферритных КС-сталей 01X18M2T, 01X25M2T, 01X25ТБЮ. Разработаны режимы их химической и термической обработки. Определена критическая температура хладноломкости в зависимости от состояния металла и режима термической обработки. Установлено, что проведение тепловой деформации сдвигает температуру хрупкости в область отрицательных температур и обеспечивает высокую пластичность в готовых трубах. В США используются тонкостенные теплообменные трубы электростанций из суперферритных сталей Cr29Mo4Ti0,5 и Cr27,5Mo3,5Ni2Ti0,5.

Сталь 30-2

Сталь 30-2 (Япония) имеет химический состав, %: 0,003 C; 0,15 Si; 0,04 Mn; 0,015 P; 0,015 S; 30,0 Cr; 0,18 Ni; 0,01 Cu; 2,0 Mo; 0,007 N. Повышение содержания хрома в ферритных сталях благоприятно для улучшения их коррозионной стойкости, однако оно ограничено ухудшением пластичности, обрабатываемости и свариваемости. Это неблагоприятное изменение свойств при повышении содержания хрома было преодолено при создании стали 30-2 минимизацией C + N специальным методом вакуумного рафинирования.

Несмотря на высокое содержание хрома, сталь 30-2 имеет хорошие механические свойства: $\sigma_T = 430$ МПа, $\sigma_B = 600$ МПа, $\delta = 30\%$, HB = 190. Она легко обрабатывается при комнатной температуре. Из-за малого содержания углерода и азота температура хладноломкости низкая: -50°C для трех — четырехмиллиметровых листов. Сварку ее ведут в аргоне; материал электрода — та же сталь 30-2. При сварке необходимо соблюдать осторожность и не загрязнять сварной шов примесями углерода, азота, кислорода из воздуха, а поверхность металла — смазкой.

Сталь 30-2 не растрескивается при испытании в 42%-м кипящем MgCl_2 даже при высоком напряжении (рис. 5.8). Она значительно

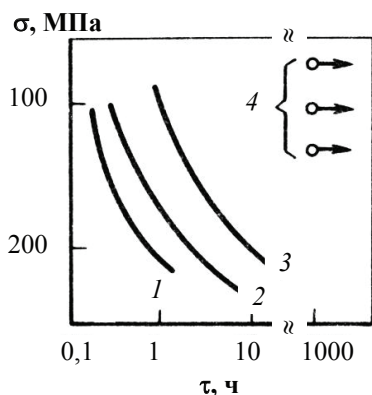


Рис. 5.8. Стойкость к КРН сталей: 1 — Cr18Ni9 ($\leq 0,06\%$ C); 2 — Cr18Ni9 ($\leq 0,02\%$ C); 3 — Cr18Ni12Mo2,5 ($\leq 0,03\%$ C); 4 — 30-2 (C+N $\leq 0,02\%$) (Стрелки показывают, что образцы не разрушились через 1000 ч) [7]

более стойка к ПК и ЩК, чем сталь Cr18Ni12Mo2. Низкий уровень углерода и азота в стали 30-2 определяет ее высокую стойкость к МКК. Например, в 65%-й кипящей HNO_3 через 48 ч скорость коррозии стали 30-2 составляет $0,005 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, а сталей Cr18Ni12Mo2 и Cr18Ni10-0,028 и $0,144 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ соответственно.

В щелочи коррозионная стойкость стали 30-2 приближается к стойкости никеля, что следует из результатов 96-часовых испытаний в кипящем растворе $50\% \text{ NaOH} + 6\% \text{ NaCl}$: скорость коррозии стали 30-2 равна $0,005 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, стали Cr18Ni12Mo2-3,29 и нике-

ля $\sim 0,0025 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. При получении щелочи в растворе обычно присутствует хлорат натрия NaClO_3 . В такой среде скорость коррозии стали 30-2 ниже, чем никеля. При увеличении содержания NaClO_3 от 0 до 0,2 %, скорость коррозии стали при 20-часовых испытаниях в кипящем 50%-м NaOH возрастает от 0,02 до 0,025, а никеля — от 0,022 до 0,088 $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

В органических кипящих кислотах, при длительности испытаний 2 сут., КС стали 30-2 высокая, а в разбавленных неорганических кислотах — относительно высокая (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Коррозионная стойкость сталей в различных средах* [7]

Стали	Скорость коррозии в кислотах K , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$,				
	уксусной 80 %	муравьиной 50 %	щавелевой 10 %	серной 5 %	соляной 1 %
30-2	0,01	0,17	0,14	0,28	0,55
Cr18Ni12Mo2	0,26	0,45	0,86	4,98	16,2
Cr18Ni10	0,29	0,46	—	183,0	12,2

* Длительность испытаний 2 сут.

Результаты исследования коррозионных и других свойств стали позволяют рекомендовать ее для применения на заводах по производству органических кислот (уксусной, молочной и др.) и их производных, в щелочных и хлоридных средах, где аустенитные стали (Cr18Ni12Mo2) подвергаются КРН и ЩК, а также в нефтеперерабатывающей и пищевой промышленности.

Сталь 28-2

Сталь 28-2 (ФРГ) состава, %: 28 Cr, 2 Mo, высокой чистоты ($\text{C} + \text{N} \leq 0,01 \%$) — выплавляется в вакууме с последующим вакуумно-дуговым переплавом (ВДП) и имеет температуру хладноломкости порядка 0°C . Сталь создана для эксплуатации в морской воде до $T_{\text{кип}}$. По анодным потенциостатическим кривым был сделан вывод о стойкости ее к ПК. При испытании на склонность к ЩК в 3 %-м NaCl выявлено, что сталь корродирует при 40°C .

Стали с никелем

Стали Cr28Ni4Mo2, Cr20Mo4, Cr29Mo4Ni2, Cr25Mo4Ni4 разработаны в США и Швеции. Для обеспечения лучшей стойкости стали 28-2 в морской воде, а также в растворах H_2SO_4 , ее легировали 4 % Ni.

Химический состав стали Cr28Ni4Mo2, %: $\leq 0,025$ C; $\leq 1,0$ Si; $\leq 1,0$ Mn; 27,0–29,0 Cr; 1,8–2,0 Mo; 3,5–4,0 Ni; $\leq 0,03$ N; $\leq 0,05$ (C + N); $12(C + N) = 0,60_{\text{макс}}$ Nb. Сталь может быть получена методом АКО. Она, как и другие высокохромистые стали, может подвергаться охрупчиванию в результате выделения интерметаллических фаз, главным образом σ , а также 475-градусной хрупкости. При легировании ниобием сужаются (по времени и температуре) области выделения σ -фазы и хрупкости 475 °С. После закалки с 950–1000 °С в воде температура хладноломкости этой стали составляет 0 °С. Сталь хорошо подвергается холодной прокатке, глубокой вытяжке, не склонна к МКК даже после термообработки при 500–1200 °С или многослойной сварки (толстые листы испытывались в растворе кипящей 50%-й H_2SO_4 + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

Сталь типа Cr28Ni4Mo2 стойка к ПК. При сравнении $E_{\text{пт}}$ аустенитных сталей с Mo, в зависимости от температуры 3%-го NaCl, видно (рис. 5.9), что, с повышением содержания молибдена в аустенитной Cr–Ni-стали, ее стойкость к ПК заметно повышается. Однако сталь 28-4-2 ферритного класса еще более питтингостойка. Даже

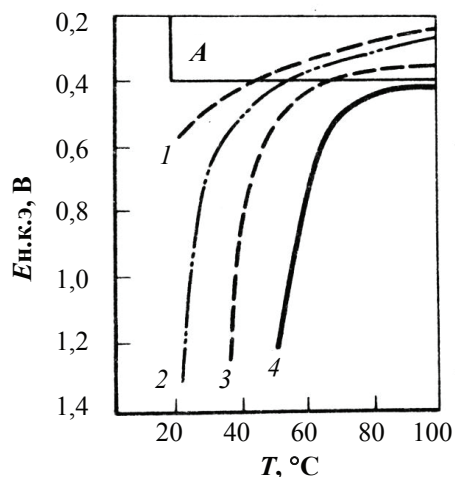


Рис. 5.9. Потенциалы $E_{\text{пт}}$ сталей аустенитных Cr18Ni16Mo2,3 (1), Cr18Ni16Mo3,5 (2), Cr17Ni13Mo4,5N (3) и ферритной Cr28Ni4Mo2 (4) в 3%-м NaCl; А — область склонности к ПК [7]

при более высоких (15 и 25 %) концентрациях NaCl она стойка к ПК до 60 и 40 °С соответственно. Отмечена стойкость этой стали к ЩК, которая была определена при длительных экспериментах в морской воде на полупромышленной установке.

Сталь типа 28-4-2 несколько менее устойчива к КРН в хлоридных средах, особенно в 42 %-м кипящем MgCl_2 . Она высоко коррозионно-стойка в ряде органических и неорганических кислот. Легирование ее никелем, а также медью повышает КС в растворах H_2SO_4 (рис. 5.10). В технической H_3PO_4 (рис. 5.11) у стали 28-4-2 значительно выше КС, чем у ряда аустенитных сталей и даже Ni-сплава NiCr20Mo15. Ана-

логичные результаты были получены и в сильно окислительных средах, например в высококонцентрированной HNO_3 и в смеси HNO_3 с HCl .

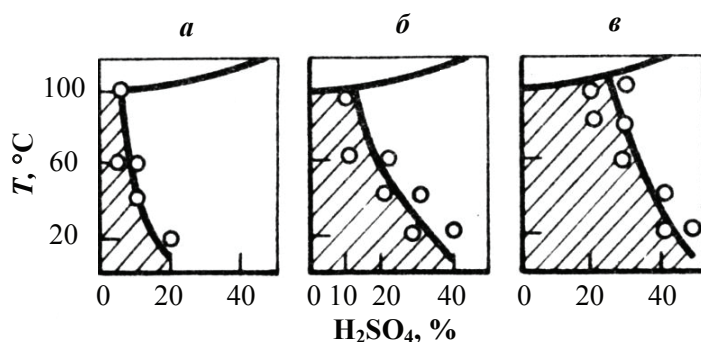


Рис. 5.10. Влияние никеля и меди на расширение области КС (заштрихована) сталей в растворах H_2SO_4 :

a — Cr28Mo2 ; *б* — Cr28Ni4Mo2 и *в* — Cr28Ni4Mo2Cu2 [7]

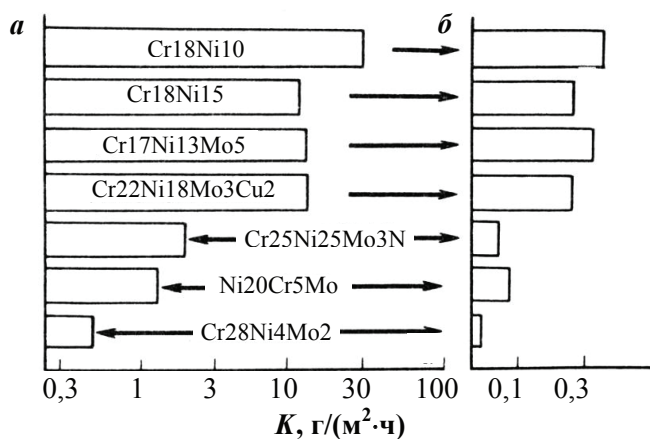


Рис. 5.11. Скорость коррозии КС в растворах H_3PO_4 :

a — 30 % P_2O_5 + 3 % SO_3 + 3 % HF + 1,5 % Fe_2O_3 ;

б — 53,5 % P_2O_5 + 3 % SO_3 + 0,30 % F^- + 0,34 % Fe_2O_3 + 0,4 % Cl^-

При испытаниях, имитирующих условия термического обессоливания морской воды, сварные трубы из этой стали выдерживали 1300 ч в 10%-м растворе. Были проведены и 5000-часовые испытания при 150 °С. Сталь 28-4-2 одна из немногих среди ряда нержа-

веющих выдержала эти испытания. Из нее изготавливают оборудование для производства мочевины и H_3PO_4 , теплообменников и других конструкций электростанций, где в качестве охлаждающей используется морская вода. Этот суперферрит рекомендуется для изготовления прецизионным литьем роторов насоса; хотя отливки имеют относительно грубое зерно, механические и коррозионные свойства их удовлетворительны.

Сталь 29–4

Сталь Cr29Mo4 высокой чистоты по примесям была разработана в Германии в ходе создания сплава максимально стойкого к ПК, ЩК и КРН. Для промышленного использования этого сплава необходимо, чтобы $(\text{C} + \text{N}) \leq 0,025 \%$. Для повышения ее стойкости в неокислительных кислотах добавлено 2 % Ni, что делает сплав самопассивирующимся в кипящих растворах 10%-й H_2SO_4 и 1%-й HCl . Стали Cr29Mo4 и Cr29Mo4Ni2 не подвергаются МКК, если $\text{C} \leq 0,01 \%$, $\text{N} \leq 0,02 \%$, а $\text{C} + \text{N} \leq 0,025 \%$.

Присутствие небольшого количества никеля или меди в ферритных сталях делает их склонными к КРН в MgCl_2 , время до растрескивания резко снижается при 2 % Ni и более. Однако, при испытании в растворах NaCl, никель (как примесь или легирующий элемент) не вызывает растрескивания. Также влияют на КРН присадки меди и высокие концентрации молибдена.

При 1000-часовых испытаниях в NaCl, при концентрации 3000 г/м^3 и 200°C , сталь Cr29Mo4Ni2 не подвергалась КРН, а сталь Cr18Ni12Mo2,5 разрушилась через 48 ч при более низкой концентрации (1000 г/м^3) раствора. Сталь Cr28Mo2Ni4 также подвержена КРН в растворах MgCl_2 , но в течение 1000 ч в кипящей морской воде и 6000 ч в кипящем 15%-м NaCl она была устойчива. Стали Cr18Ni10 и Cr18Ni12Mo2,5 подвергались КРН в 15%-м NaCl через 800 и 1800 ч соответственно. Таким образом, испытания в растворе NaCl во многих случаях более подходят для определения склонности сталей к КРН в промышленных условиях.

Влияние устойчивости сталей к ПК и ЩК в зависимости от содержания хрома и молибдена показано на рис. 5.12. Стойкость к ПК определялась по результатам выдержки (24 ч) образцов в растворе 2 % KMnO_4 + 2 % NaCl с $\text{pH} = 7,5$; $E_{\text{КОР}} = +0,6 \text{ В}$ (н. к.э). Склонность сталей к ЩК определяли на образцах с искусственными зазорами в 10%-м FeCl_3 с $\text{pH} = 1,6$; $E_{\text{КОР}} \approx 0,6 \text{ В}$ (н. к.э).

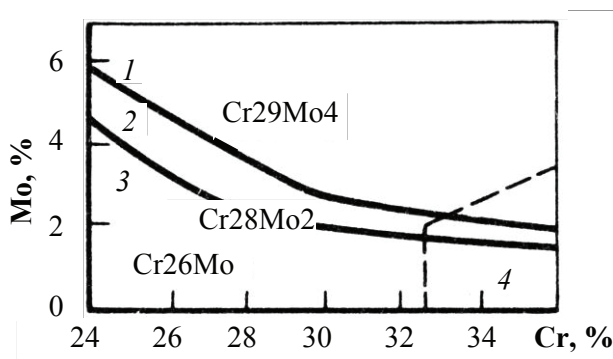


Рис. 5.12. Влияние хрома и молибдена на стойкость к ПК и ЩК сталей высокой чистоты по примесям внедрения (C+N):
 1 — стали стойки к ПК и ЩК в FeCl_3 при 50°C и 2 % KMnO_4 + 2 % NaCl при 90°C ;
 2 — стойки к ПК в 2 % KMnO_4 + 2 % NaCl при 90°C ;
 3 — нестойки к ПК и ЩК; 4 — образуют хрупкий сварной шов [7]

На рисунке видно, какие концентрации хрома и молибдена в сплавах высокой чистоты необходимы для получения сплавов, стойких к ПК и ЩК. Очевидно, что хром без молибдена не может обеспечить стойкость сталей к этим видам коррозии даже при концентрациях более 30 %. Сплавы Cr26Mo1 и Cr28Mo2 неоптимальны по стойкости к ПК и ЩК. Они стойки к ПК только при 50°C и к ЩК — при комнатной температуре. Состав сплава Cr29Mo4 был выбран потому, что он стоек к ПК в растворе KMnO_4 + NaCl при 90°C и к ЩК в FeCl_3 при 50°C . Более высокие содержания хрома и молибдена в стали с 0,025 % (C + N) и менее не рекомендуются из-за потери пластичности. Добавка 2 % Ni не нарушает стойкости стали к ПК и ЩК, однако уже 2,5 % Ni делают сплав нестойким в FeCl_3 при 50°C . Образцы сплавов Cr29Mo4 и Cr29Ni2Mo4 с искусственными зазорами, испытывали в течение 9 мес. в море. Они не подверглись ни ПК, ни ЩК. Результаты испытаний средне- и высоколегированных коррозионно-стойких промышленных сталей (табл. 5.6) показывают, что стали Cr29Mo4 и Cr29Ni2Mo4 , наряду с Ni-сплавами (инконель 625, хастеллой С и хастеллой G) и титаном, стойки к ПК в растворе KMnO_4 + NaCl . К ЩК в FeCl_3 при 65°C и менее стойки только стали Cr29Mo4 , Cr29Ni2Mo4 , хастеллой С и титан. Однако при 75°C в этих условиях хастеллой и титан могут подвергаться ЩК.

Таблица 5.6

Стойкость материалов* к ПК и ШК в растворах:
 2% KMNO_4 + 2% NaCl , pH = 7,5 (числитель)
 и 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pH = 1,6 (знаменатель) [7]

Материал (состав, %)	Стойкость к коррозии** при T, °C			
	25	50	75	90
Коррозионно-стойкие стали				
Cr (Cr16,2; Cr25,5)	н/н	—	—	—
Cr-Ni (Cr25Ni20)		—	—	—
Cr-Ni-Mo (Cr17,5Ni12,8Mo2,3; Cr18,4Ni12,9Mo3)		—	—	—
Carpenter (Cr19,8Ni34,6Mo2,3Cu3,3Nb0,6)		—	—	—
SP-2 (Cr18Ni10Mo2,5Si2,5N0,2C0,033)	у/у	у/н	н/—	—
Инконель				
600 (Ni77Cr15Fe7Cu0,1)	у/н	н/—	—	—
625 (Ni59Cr22Mo9Fe5Cu0,4Nb≤1)		у/н	у/—	у/—
800 (Ni32Cr21Fe47Cu0,4)		н/—	—	—
825 (Ni42Cr21Fe30Cu1,8Ti≤1)		у/—	н/—	—
Хастеллой				
B (Cr1Mo28Fe5Co5,2)	о/о	—	—	—
C (Cr16Mo16Fe6W4)	—/у	у/у***	у/—	у/—
G (Cr22Mo6,5Fe20Cu5,2)	—/н	—	—	
Титан	у/у	у/у***	у/—	
Суперферриты				
Cr18Mo2Ti (C+N)≤0,03 Nb≥4 (C+N) Ti0,2	н/н	—	—	—
Cr26Mo1Ti (0,2–1,0) (C+N)≤0,02	у/н	у/н	н/—	н/—
Cr28Mo2 (C+N)≤0,01	у/у			
Cr28Mo2Ni4 [Nb≥12 (C+N)+0,2] (C+N)≤0,04				
Cr29Mo4Ni2 (C+N)≤0,025			у/—	у/—

* Испытаны контакты металлических образцов с неметаллами.

** у — устойчив; н — неустойчив; о — общая коррозия.

*** До 65 °C.

В таблице сравниваются скорости коррозии титана, суперферритных и ферритных промышленных сталей для работы в кислотах. Коррозия КСС определяется устойчивостью их пассивного состояния, т. е. возможностью самопассивации в данных условиях. В некоторых случаях пассивное состояние может быть случайным и сохраняться или нарушаться только в ходе испытания, что дает недостоверные данные по КСС. Поэтому испытывали образцы сталей, которые подвергали активации при погружении в раствор. Если сталь не активировалась при этом или самопассивировалась после активации, то ее считали коррозионно-стойкой. Из приведенных данных видно, что ферритные стали, содержащие молибден, более стойки, чем обычные Cr-стали. Дополнительное легирование никелем повышает их стойкость как в органических кислотах, растворе Na_2SO_4 , так и в неорганических кислотах, и эти стали становятся значительно более стойкими по сравнению со сплавом Cr35, а также Cr–Ni-, Cr–Ni–Mo-сталими и титаном. Только у сплавов Carpenter 20 и хастеллой С (за исключением окислительных сред, где они менее стойки) стойкость такая же, как у суперферритных сталей с никелем. Испытания были проведены в довольно агрессивных кипящих кислотах. При снижении температуры растворов и их концентрации можно сохранить пассивное состояние и у менее легированных ферритных сталей.

Сплав Cr25Mo4Ni4(Ti0,4)

Сплав Cr25Mo4Ni4(Ti0,4) — «монит» (Швеция) с 0,015 % С и 0,015 % N разработан для использования в морской воде. Температура морской воды как охлаждающей среды не более 40 °С. В этих условиях «монит» стоек к ПК и ЩК, у него высокие критические температуры ПК (55 °С) и ЩК (45 °С) в FeCl_3 , он стоек к КРН в хлоридных средах (например, в 40 % CaCl_2 при 100 °С), за исключением 45%-го кипящего MgCl_2 . Низкое содержание углерода и азота обеспечивает стойкость стали и сварных соединений к МКК; $\sigma_{0,2} = 600$ МПа, $\sigma_B = 700$ МПа, $\delta = 20$ %; хорошая деформируемость указывает на то, что «монит» высокопрочен и достаточно пластичен, обладает хорошей свариваемостью. Температура хладноломкости сварных швов менее 0 °С. «Монит» успешно используется в холодильниках, охлаждаемых морской водой, и других морских конструкциях.

5.3.5. Влияние легирования на КС суперферритов

Исследованы высокохромистые с 25 % Cr, не более 0,02 % (C + N), стали, дополнительно легированные никелем, медью, молибденом, вольфрамом (2 %), палладием или рутением (0,3 и 2 %). Склонность этих сталей к ПК оценивалась по анодным потенциостатическим кривым прямого и обратного хода и методом гальваностатической поляризации при плотности тока $i = 0,07$ и 1 мА/см^2 в 3%-м NaCl при 20 °С и 3%-й HCl при 20 и 50 °С. Потенциал $E_{\text{ПТ}}$ исходной стали 015Х25Т равен 0,9 В. При легировании 2 % молибдена, вольфрама или рутения, она не подвергается ПК. Увеличение плотности анодного тока на дополнительно легированных сталях, происходящее при достижении 1,2 В, связано с процессом перепассивации сталей. У стали с 0,3 % Ru ПК начинается при 1,2 В, а потенциал репассивации $E_{\text{РП}} = 1,0$ В. Никель не влияет на $E_{\text{ПТ}}$ и $E_{\text{РП}}$, палладий смещает их в отрицательную сторону, т. е. его влияние неблагоприятно; медь повышает $E_{\text{ПТ}}$ на 0,1 В и не влияет на $E_{\text{РП}}$ исходной стали. Стали с молибденом, вольфрамом и рутением устойчивы также при анодной поляризации в 3%-й HCl.

Из сопоставления анодных кривых для сталей и компактных металлов (Mo, W, Ni, Cu, Pd и Ru) следует, что стойкость высокохромистой стали к ПК может быть повышена легированием элементами, образующими кислородсодержащие соединения, входящие в пассивную оксидную пленку на поверхности стали или в растворе в виде анионов типа Mo_4^{2-} .

Исследовано влияние дополнительного легирования титаном (1–2 %) на электрохимическое поведение суперферритной стали 01Х25ТБ с не более 0,02 % (C + N); 0,19 % Ti; 0,17 % Nb. Легирование титаном в 2–3 раза снижает скорость коррозии стали (в 5–40%-й H_2SO_4 и 3–10%-й HCl в широком диапазоне температур), но она корродирует в активном состоянии. Снижение скорости коррозии сталей с титаном связано с торможением катодного процесса выделения водорода на этих сталях. Титан не влияет на ток и потенциал пассивации ($i_{\text{П}}$ и $E_{\text{П}}$) стали, он в 1,5–2,5 раза снижает ток в пассивной области (в 1 Н H_2SO_4 при 25 °С). Это можно связать с улучшением защитных свойств пассивной пленки за счет обогащения их титаном (по данным оже-спектроскопии). Легирование 1–2 % Ti значительно повышает стойкость стали к ПК в 10%-м FeCl_3 при 25 °С; повышает потенциал $E_{\text{ПТ}}$ в 0,5 Н NaCl (25 °С): для стали 01Х25ТБ с дополнительным легированием 2 % Ti он составляет 0,95 В, а для обычной стали 01Х25ТБ —

0,60 В; также понижает склонность к водородному охрупчиванию.

Установлено, что добавка 1–4 % V благоприятно влияет на стойкость суперферритной стали Cr18 с меньше чем 0,01 % (C + N) к ПК, $E_{\text{ПТ}}$ в 0,5 М NaCl смещается в положительную сторону (рис. 5.13). $E_{\text{ПТ}}$ суперферритных сталей с ванадием более высокий, чем у сталей 430 (Cr18) и 316 (Cr17Ni13Mo). Однако в 10 %-м FeCl_3 стали с ванадием неустойчивы. Легирование их титаном или ниобием (порядка 0,1 %), а также никелем, кремнием, молибденом (менее 2 %) повышает стойкость сталей. Наиболее стойкими в этих условиях оказались стали

Cr18V4Ti0,1Mo1 и Cr18V4Ti0,1Ni1,5Si1,5. Ванадий можно рассматривать как частичную замену молибдену в ферритной стали при необходимости улучшения механических свойств (например, вязкости).

Изучено влияние ниобия (0,67 %) или титана (0,33 %), а также молибдена (порядка 2 %) на коррозионную стойкость стали Cr26 (с низким содержанием углерода и азота) в деаэрированных растворах: 1 М H_2SO_4 и 1 М H_2SO_4 + 0,5 М NaCl. Устойчивость пассивного состояния оценивали по времени самоактивации сталей в растворах H_2SO_4 , содержащих Cl^- , после предварительной 1-часовой анодной поляризации при 0,7 В. Наиболее быстро за 0,5 ч активировалась сталь Cr26, а стали, легированные молибденом, ниобием или титаном, не активировались в течение 5 ч. В пассивных пленках оказалось повышено содержание хрома.

Концентрация молибдена в пленке по сравнению с содержанием в стали была ниже, а содержание ниобия и титана оказалось ниже точности определения, т. к. даже при 0,005 % С и меньше ниобий и титан образуют карбиды и выполняют роль катодной составляющей стали, не входя в состав пленки. Таким образом, небольшие добавки этих элементов в сталь повышают устойчивость пассивного состояния суперферритных сталей по механизму катодного модифицирования.

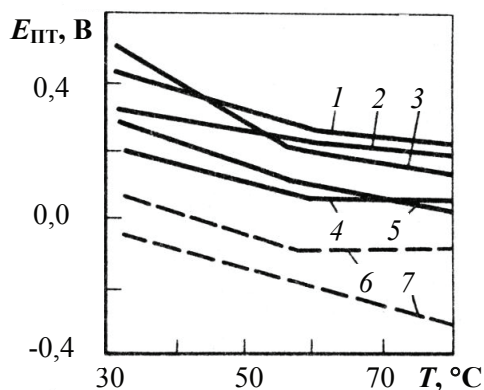


Рис. 5.13. Зависимость потенциала $E_{\text{ПТ}}$ сталей с 18 % хрома, легированных ванадием, от температуры [7]:

- 1 — Cr18V4Mo; 2 — Cr18V4Ti;
- 3 — Cr18V4; 4 — Cr18V2,6;
- 5 — Cr18V1 и промышленных сталей
- 6 — 316 (Cr17Ni13Mo2) и 7 — 430 (Cr18)

Глава 6. Аустенитные стали

6.1. Cr–Ni- и Cr–Ni–Mo-стали

Аустенитные стали получили свое название по аустенитной фазе, или γ -фазе, которая существует в чистом железе в виде стабильной структуры в температурном интервале 910–1400 °С. Эта фаза имеет гранецентрированную кубическую решетку, немагнитна и легко деформируется. Она является основной или единственной фазой аустенитных нержавеющих сталей при комнатной температуре и, в зависимости от состава, имеет стабильную или метастабильную структуру. Увеличение содержания никеля сопровождается повышением стабильности аустенита. Легирование марганцем, кобальтом, углеродом и азотом также способствует сохранению при закалке и стабилизации аустенита. Аустенитные Cr–Ni-стали упрочняются холодной обработкой, но не термообработкой. Аустенит в метастабильных сталях (например, 201, 202, 301, 302, 302 В, 303, 330Se, 304, 304L, 316, 316L, 321, 347, 348; см. табл. 4.1) при холодной обработке частично переходит в мартенсит, из-за чего они становятся магнитными. Мартенситным превращением объясняется значительная степень упрочнения при механической обработке, обусловленная как самим полиморфным превращением, так и унаследованными от аустенита дефектами кристаллического строения. В то же время стали 305, 308, 309, 309S при холодной обработке слабо упрочняются, а если и становятся магнитными, то в очень малой степени. Сплавы с повышенным содержанием хрома и никеля (например, 310, 310S, 314) имеют практически стабильную аустенитную структуру и при холодной обработке не превращаются в мартенсит и не становятся магнитными.

Наилучшей стойкостью к общей коррозии обладают никельсодержащие аустенитные стали. Обычно коррозионная стойкость сталей этого класса тем лучше, чем выше содержание никеля. Для создания оптимальных коррозионных свойств, аустенитная сталь должна быть закалена в воде или на воздухе от температур 1050–1100 °С. Аустенитные стали, содержащие молибден (316, 316L, 317), обладают повышенной коррозионной стойкостью к питтинговой и щелевой коррозии.

6.1.1. Стали типа Cr18Ni8

Введение в сталь никеля сильно расширяет γ -область, снижает температуру мартенситного превращения и при 8 % Ni сталь с 18 % Cr

и 0,1 % С переходит в класс аустенитных. Мартенситная точка M_H при охлаждении для этих сталей лежит несколько ниже комнатной температуры, а мартенситная точка при деформации M_d — выше.

Точное положение M_H сталей типа Cr18Ni8 определяется соотношением легирующих элементов в стали и меняется в широких пределах 0...–190 °С [см. уравнение (1) на с. 73].

Мартенсит может быть получен в процессе пластической деформации или обработки холодом. Важно отметить, что состав Cr18Ni8 при 0,1 % С, согласно диаграмме Шеффлера (см. рис. 4.14), требует минимального количества никеля для обеспечения аустенитной структуры и является тем самым наиболее экономичным, что и определило широкую распространенность сталей этого типа.

Основным преимуществом сталей аустенитного класса являются их высокие служебные характеристики (прочность, пластичность, коррозионная стойкость в большинстве рабочих сред) и хорошая технологичность. Поэтому аустенитные коррозионно-стойкие стали нашли широкое применение в качестве конструкционного материала в различных отраслях машиностроения.

В хромоникелевых аустенитных сталях промышленных плавов возможны следующие фазовые превращения, формирующие их структуру и свойства:

- 1) образование карбидных фаз и σ -фазы при нагреве в интервале 650–850 °С;
- 2) растворение этих фаз при нагреве до более высоких температур (1100–1200 °С);
- 3) образование δ -феррита при закалке после высокотемпературного нагрева;
- 4) образование α - и ε -мартенситных фаз при охлаждении и пластической деформации.

Выделение карбидных фаз (карбидов хрома) наиболее часто приводит к МКК. На стойкость стали к МКК влияют С, N, Cr, Ni и др. (см. подгл. 2.4).

При образовании σ -фазы наблюдается резкое охрупчивание сталей.

Образующийся в аустенитной Cr–Ni-стали δ -феррит при высоких обжатиях и скоростях деформирования ухудшает технологичность в условиях горячей пластической деформации из-за разных свойств σ_B , ТКЛР, $T_{\text{РЕКР}}$ аустенита и феррита. Поэтому в сталях, подвергающихся прокатке, ковке, штамповке, при повышенных температурах, ко-

личество δ -феррита строго лимитируется. Так, в стали 10X18H9T при нагреве до 1200 °С может образоваться до 40–45 % δ -феррита, а в сталях 10X18H10T, 10X18H12Б — до 15–20 % δ -феррита. Поэтому при выплавке этих сталей требуется обеспечить отношение $\text{Cr}/\text{Ni} < 1,8$, что гарантирует образование не более 10–15 % δ -феррита.

Появление в структуре δ -феррита понижает мартенситную точку, т. к. при его образовании происходит перераспределение легирующих элементов и γ -фаза обогащается аустенитообразующими элементами.

Вероятность мартенситного превращения, вызываемого охлаждением или пластической деформацией, зависит от содержания таких легирующих элементов, как С, N, Nb и Ti. Находясь в γ -твердом растворе, ниобий и титан снижают температуру мартенситного превращения, а при выделении их в составе карбонитридных фаз, аустенит обедняется углеродом и азотом и мартенситная точка повышается.

Механические свойства аустенитных сталей колеблются в пределах: $\sigma_{0,2} = 150...240$ МПа, $\sigma_B = 500...650$ МПа, $\delta = 45...70$ %, $\varphi = 55...80$ %, $\text{KCU} = 1,1...1,8$ кДж/м². Диапазоны значений этих характеристик определяются режимом термообработки и маркой стали. Аустенитные стали упрочняют холодной деформацией, $\sigma_{0,2}$ некоторых можно повысить легированием азотом.

Аустенитные стали стойки как в промышленной, так и в морской атмосферах, но из них сталь Cr18Ni12Mo2,5 имеет более высокую стойкость и лучше сохраняет внешний вид.

В водных средах концентрация хлоридов — главный фактор их активности по отношению к сталям. На ухудшение коррозионной стойкости этих сталей существенно влияет уменьшение концентрации кислорода и pH среды. В этих условиях КСС могут подвергаться ПК и ЩК. Аустенитные стали, особенно с молибденом, относительно стойки к ПК в морской воде на открытой поверхности. Однако при обрастании морскими организмами или в зазорах конструкций они могут подвергнуться ПК и ЩК. В менее соленой воде, например речной, опасность коррозии уменьшается. Во избежание ПК особенно в морской воде рекомендуется применять высокохромистые ферритные стали с молибденом, а также аустенитные стали с повышенным содержанием молибдена.

Установлено, что стойкость ферритных и аустенитных КСС в разных грунтах значительно выше, чем у других металлов, за исключением титана.

Аустенитные Cr–Ni-стали широко используются в производстве HNO_3 и там, где работают с ее растворами. В растворах HNO_3 , как и в других агрессивных средах, зависимости скорости коррозии КСС от потенциала аналогичны, имеют участки активного, пассивного состояний и перепассивации. Высокая стойкость этих сталей в HNO_3 обусловлена тем, что их потенциал коррозии находится в пассивной области. Если же стали находятся в активном или частично запассивированном состоянии, например, контактируя с металлами, имеющими отрицательный потенциал, они могут подвергаться интенсивной коррозии. При повышении окислительных свойств HNO_3 (6–8 Н растворы при кипении, с добавками бихроматов или других сильных окислителей), потенциал смещается в область перепассивации и коррозия стали сильно возрастает (рис. 6.1, а).

КС Cr–Ni-сталей в растворах неокислительных кислот, а также содержащих хлориды, можно повысить, легируя их молибденом (рис. 6.1). При этом снижается скорость активного растворения, увеличивается склонность сталей к пассивации (снижается $i_{\text{п}}$ и $i_{\text{пп}}$), повышается устойчивость пассивного состояния. Стали типа Cr18Ni12 с 2–3 % Мо более стойки в средах с хлор-ионами при невысоких температурах. Для увеличения стойкости сталей в растворах с хлор-ионами, при повышенных температурах требуются концентрации молибдена до 5–6 %. В H_2SO_4 Cr–Ni-стали стойки только в очень разбавленных растворах при комнатной температуре (рис. 6.1, б). Молибден повышает их стойкость за счет сохранения пассивного состояния в разбавленных растворах и снижения скорости растворения в активном состоянии. КСС в H_2SO_4 можно запассивировать добавкой в раствор окислителей, например HNO_3 , значительно расширив область концентраций и температур, при которых сталь коррозионно-стойка (рис. 6.1, в). Для пассивации и повышения стойкости стали в H_2SO_4 используют и анодную защиту.

Поскольку среда HCl очень агрессивна к сталям типа Cr18Ni10 и Cr18Ni12Mo2,5 (рис. 6.1, г), их используют лишь в разбавленных растворах HCl при низких температурах.

Аустенитные Cr–Ni-стали стойки в H_3PO_4 любой концентрации до 80 °С, но при $T_{\text{кип}}$ предельная концентрация 30–40 % (рис. 6.1, д).

В уксусной кислоте (CH_3COOH) от 10%-й до концентрированной при $T_{\text{кип}}$ скорость коррозии Cr–Ni-стали может достигать 1 мм/г. Сталь с молибденом более стойка, и ее скорость коррозии не превышает

0,1 мм/г. в кипящей 80%-й CH_3COOH . Муравьиная, лимонная, щавелевая, молочная кислоты при высоких концентрациях и повышенных температурах также могут вызвать значительную коррозию Cr–Ni-сталей, поэтому в них лучше применять стали с молибденом.

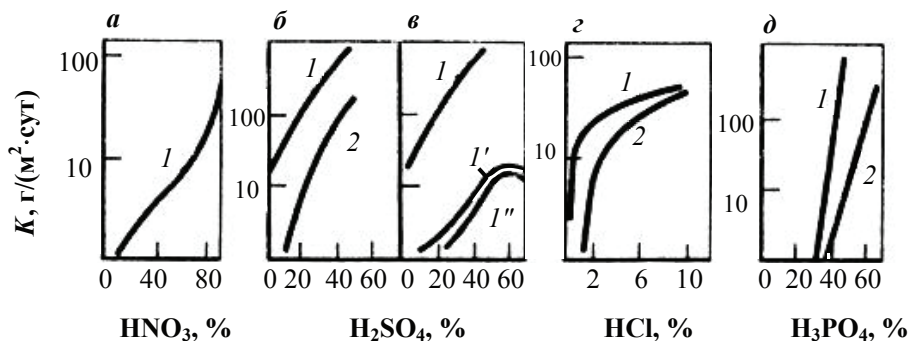


Рис. 6.1. Скорость коррозии сталей Cr18Ni10 (1) и Cr18Ni12Mo2,5 (2) в растворах кислот при температурах кипения (а); 20 °С (б); с добавками HNO_3 (1' — 0,5 %, 1'' — 1 %) при 100 °С (в); 20 °С (г) и $T_{\text{кип}}$ (д) [7]

В менее коррозионно-активных органических кислотах: бензойной, яблочной, пикриновой, винной, а также в феноле, техническом креозоле — даже при 100 °С можно использовать сталь без молибдена.

Аустенитные стали стойки в едких щелочах при умеренно высоких температурах. КС сталей снижается в крепких щелочах, при $T_{\text{кип}}$ NH_4OH не вызывает коррозии сталей.

Аустенитные КСС стойки в растворах солей, за исключением солей галоидоводородных кислот, при определенных концентрациях вызывающих ПК. Из аустенитных сталей изготавливают оборудование для целлюлозно-бумажной промышленности. Основным агрессивным компонентом в этих технологических средах считается SO_2 , обладая способностью в зависимости от условий быть окислителем, восстанавливаясь до S и H_2S , или восстановителем, окисляясь до сульфатов или H_2SO_4 . При повышенной агрессивности раствора (высокая кислотность, температура) оксиды серы ускоряют коррозию стали, а в менее жестких условиях они могут оказывать ингибирующее действие. Известно, что молибден в Cr–Ni-сталях увеличивает их коррозионную стойкость в кислых растворах, содержащих SO_2 .

Целью термической обработки является получение аустенитной структуры, снятие внутренних напряжений и устранение склонности

к МКК, которая возникает при сварке, горячей обработке давлением или других технологических операциях.

Термическая обработка нестабилизированных титаном и ниобием хромоникелевых аустенитных сталей (например, 12Х18Н9) заключается в закалке из однофазной аустенитной области в воде (закалка без полиморфного превращения) (рис. 6.2, *а*). Считается, что закалку следует проводить от температур несколько выше температуры растворения хромистых карбидов (T_P), причем чем выше содержание углерода в стали, тем от более высоких температур проводят закалку.

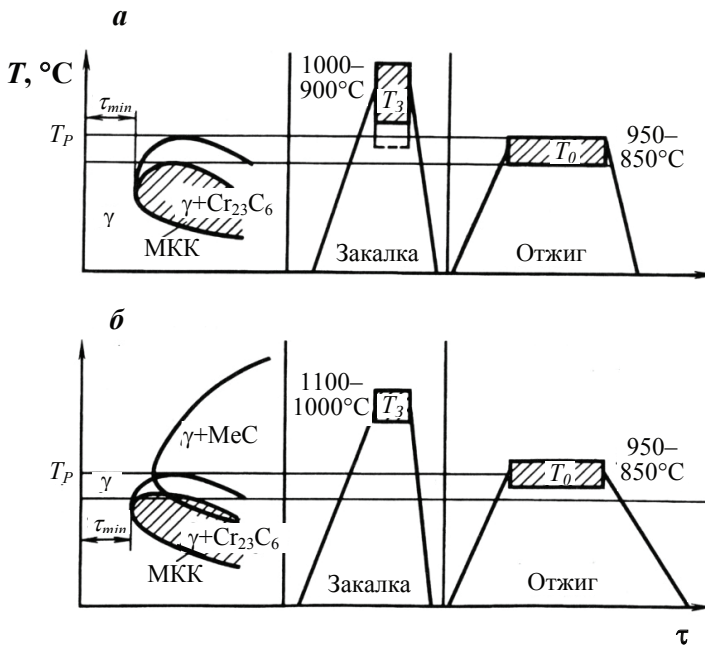


Рис. 6.2. Схема термической обработки аустенитных КС-сталей:
а — нестабилизированных; *б* — стабилизированных титаном и ниобием [12]

Стали, стабилизированные титаном или ниобием, закалывают из двухфазной области аустенита и специальных карбидов TiC (или NbC), причем температура закалки не зависит от содержания углерода и составляет обычно $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$, чаще всего 1050°C (рис. 6.2, *б*). Более высокие температуры нецелесообразны из-за возможного роста зерна и начала растворения специальных карбидов. После закалки, стали приобретают оптимальное сочетание характеристик механических и коррозионных свойств.

Недостатком закалки является необходимость нагрева до высоких температур, быстрого охлаждения, что часто бывает трудно технологически осуществить и вызывает коробление конструкции. Цель стабилизирующего отжига для сталей без титана и ниобия — повысить концентрацию хрома на границе аустенит–карбид, что в свою очередь повышает сопротивление стали МКК. Несмотря на присутствие карбидов хрома после отжига при 850–950 °С, стали не склонны к МКК.

Для сталей, легированных титаном и ниобием, в процессе отжига возможно растворение карбидов хрома с образованием специальных карбидов TiC или NbC, что также устраняет склонность к МКК. Температура стабилизирующего отжига обычно составляет 850–950 °С. Отжиг допускает более медленное охлаждение обычно на воздухе, и он более эффективен для стабилизированных сталей.

Хорошо сбалансированный основной состав сталей типа Cr18Ni(8–10) из наиболее распространенных Cr–Ni-коррозионно-стойких аустенитных сталей обеспечивает им стойкость во многих коррозионных средах, высокую пластичность (даже при самых низких температурах) и свариваемость. Легирование сталей улучшает их коррозионную стойкость, технологические и механические свойства.

На рис. 6.3 приведены российские марки модификаций стали 12X18H9 со специальными свойствами. Например, 2–3 % Mo повышает стойкость в агрессивных средах, содержащих Cl[–], в частности, к ПК. Аналогично влияет легирование кремния, ванадия, рения, азота. Увеличение содержания кремния до 5 % повышает стойкость Cr–Ni-сталей в концентрированной HNO₃. Титан и ниобий, связывая углерод в устойчивые карбиды, препятствуют выведению хрома из твердого раствора, снижают склонность к МКК и улучшают свариваемость сталей. С этой же целью снижают содержание углерода с 0,06–0,15 % до 0,02–0,03 %. Вводя 1 % азота и менее, как и большие количества марганца, сохраняют аустенитную структуру стали при значительном снижении содержания дефицитного никеля. Увеличение содержания никеля до 20 и даже до 35 %, молибдена и меди до 3,0 % значительно повышает КС этих сталей в горячей кислоте H₂SO₄.

Снижение содержания никеля до 2–6 %, добавление меди, титана и алюминия приводит к появлению мартенситной структуры и способности к дисперсионному упрочнению стали. Добавки серы или селена улучшают обрабатываемость сталей. Увеличение содержания хро-

ма и уменьшение никеля приводит к созданию ферритно-аустенитных сталей с большей, чем у аустенитных, стойкостью к КРН. Наибольший недостаток аустенитных нержавеющей сталей, особенно резко отмечаемый в последнее время (в механически напряженных конструкциях), — это склонность почти всех аустенитных сталей к хрупкому разрушению чаще в хлоридных растворах в зоне растягивающих напряжений (внешних и внутренних, даже при $\sigma < \sigma_{0,2}$).

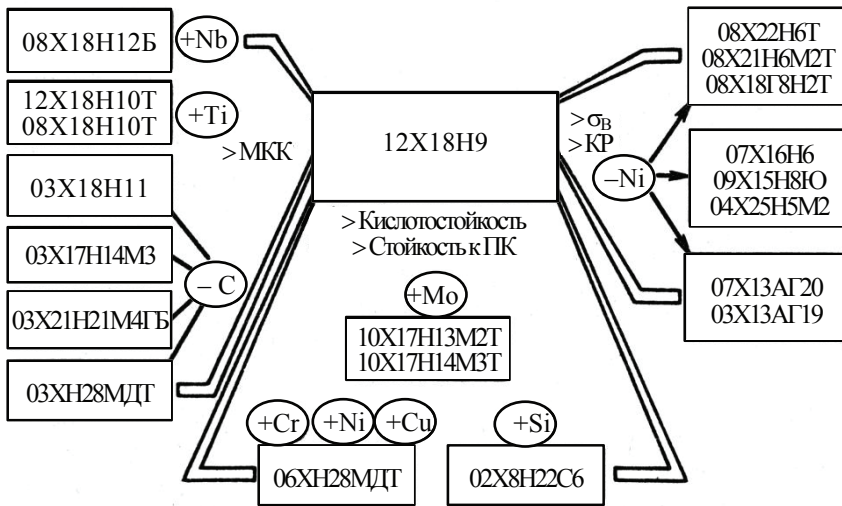


Рис. 6.3. Модификации аустенитной стали 12X18H9 для получения сталей со специальными свойствами [7]

Затруднения в снижении хлоридного КРН аустенитных Cr–Ni-сталей и их недостаточная стойкость к ПК и ЩК, дефицит никеля — основные причины создания ферритных высокохромистых КСС повышенной чистоты по примесям внедрения, так называемых суперферритов, не склонных к коррозионному растрескиванию.

6.1.2. Высоколегированные аустенитные стали

Разработка высоколегированных КС-сталей была вызвана тем, что Cr–Ni-аустенитные стали типа Cr18Ni10 и Cr18Ni12Mo2,5 недостаточно стойки к ПК и ЩК в растворах хлоридов и в неокислительных кислотах.

Для более агрессивных сред, например в производстве H_2SO_4 , были созданы и исследованы высоколегированные сплавы с повышен-

ным содержанием никеля, а также с молибденом, медью, кремнием и др. К ним относятся Cr–Ni–Mo–Cu-стали марок X18H28M3ДЗ, 06ХН28МДТ (Х23Н28М3ДЗ). Наиболее распространена сталь 06ХН28МДТ с более высокой стойкостью к МКК, особенно при пониженном содержании углерода (03ХН28МДТ). Исследование физико-механических и технологических свойств этой стали показало, что она отличается высокой пластичностью, хорошей технологичностью и удовлетворительной свариваемостью при повышенной коррозионной стойкости в некоторых средах по сравнению с 08Х18Н10Т и 08Х17Н13М2Т (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Коррозионная стойкость аустенитных сталей в кислотах [7]

Кислота	Концентрация, %	$T, ^\circ\text{C}$	Скорость коррозии сталей, мм/г.		
			08Х18Н10Т	08Х17Н13М3Т	06ХН28МДТ
Муравьиная	10	$T_{\text{кип}}$	3,0	1,0	0,1
Соляная	1–2	20	2,0	1,0	0,1
	5	20	10,0	3,0	1,0
Плавиковая	5	20	10,0	3,0	1,0
Щавелевая	10–50	$T_{\text{кип}}$	10,0	3,0	1,0

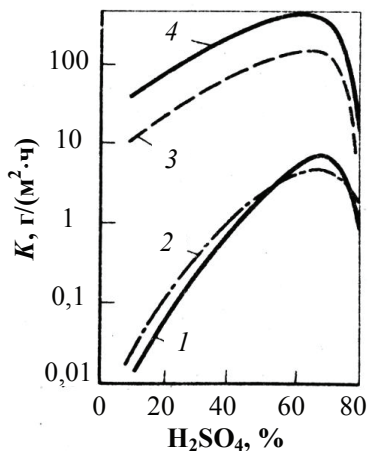


Рис. 6.4. Зависимость скорости коррозии сталей от концентрации H_2SO_4 при 100 °C:

1 — Cr23Ni23Cu3Mo3; 2 — Cr23Ni23Cu3W5; 3 — Cr23Ni23Cu3V3; 4 — Cr23Ni23Cu3 [7]

Изучено влияние ванадия, вольфрама, молибдена на коррозионное поведение стали типа Cr23Ni23Si3Cu3 в H_2SO_4 и показано, что ванадий (3 %) снижает скорость коррозии незначительно, а молибден (3 %) и вольфрам (5 %) сильно повышают коррозионную стойкость, особенно в области низких и средних концентраций H_2SO_4 при 100 °C (рис. 6.4). Зависимость скорости коррозии от потенциала в 35%-й H_2SO_4 при 100 °C позволило заключить, что уменьшение скорости коррозии легированием ванадием, молибденом

или вольфрамом связано с торможением процесса анодного растворения.

Известно, что добавки кремния в КСС повышают их стойкость в растворах кислот и других средах. Скорость коррозии кремнистой деформируемой стали марки 03Х18Н20С3М3ДЗБ с порядка 3 % Si в 5–45%-й H_2SO_4 при 20–80 °С в 10–20 раз ниже, чем стали 03Х18Н20М3ДЗБ. Например, в 30%-й H_2SO_4 для стали с кремнием скорость коррозии $K = 0,6 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, а без кремния — $9 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. По КС сталь 00Х18Н20С3М3ДЗБ в растворах H_2SO_4 близка к стали 03ХН28МДТ и может ее заменить в силу того, что она более экономична, т. к. содержит меньше никеля.

При изучении изменения потенциала и скорости коррозии Si-содержащей стали, сначала наблюдается (рис. 6.5) увеличение скорости коррозии, а затем — уменьшение, при этом потенциал все время смещается в положительную сторону. Уменьшение скорости коррозии связано, по-видимому, с образованием пассивной пленки, обладающей повышенной коррозионной стойкостью. На КСС с кремнием при коррозии в окислительных условиях образуются пленки с количеством кремния во много раз большем, чем в сплаве. В сплаве Cr15Ni13Si4,15 после 4-часового кипячения в 5 Н HNO_3 + 0,46 Н Cr^{+6} в оксидной пленке было порядка 50 % Si по сравнению с 4,15 % Si в сплаве.

Стойкость КС-сталей удобно сравнить на изокоррозионных диаграммах, представленных на рис. 6.6, где приведены данные для растворов HNO_3 , H_2SO_4 , HCl и H_3PO_4 . Кривые соответствуют скорости коррозии 0,1 мм/г., выше и ниже кривой — скорости коррозии соответственно более 0,1 мм/г. и менее 0,1 мм/г. Из диаграмм следует, что стали 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т наиболее стойки в HNO_3 и менее стойки в H_2SO_4 , HCl и H_3PO_4 . Стали 06ХН28МДТ и 10Х17Н13М2Т менее стойки по сравнению с предыдущими в растворах HNO_3 .

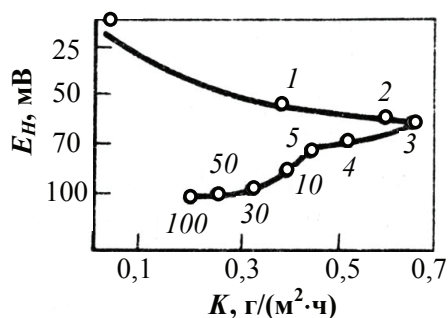


Рис. 6.5. Изменение потенциала коррозии и скорости коррозии стали 00Х18Н20С3М3ДЗБ во времени в 25 % H_2SO_4 при 80 °С (время испытания в часах указано цифрами у точек графика) [7]

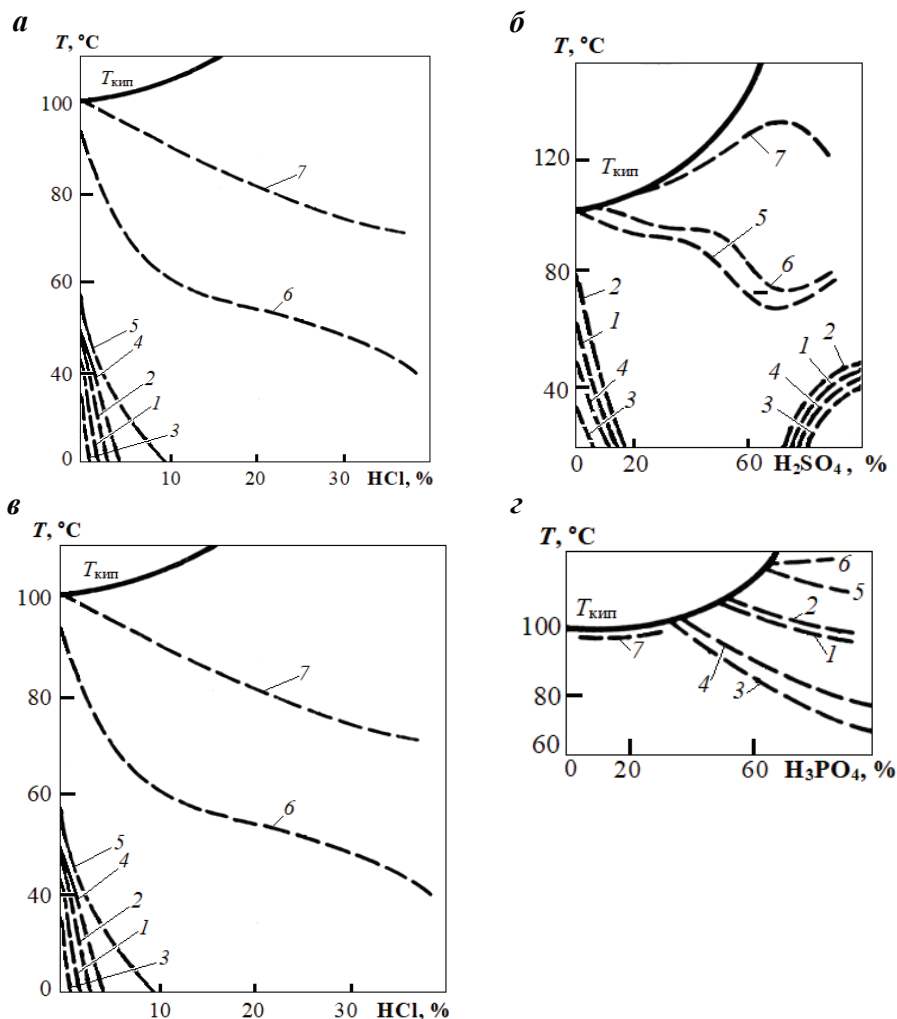


Рис. 6.6. Границы КС (0,1 мм/г.) высоколегированных сталей и сплавов:

08Х22Н6Т (1); 08Х21Н6М2Т (2); 12Х18Н10Т (3);

10Х17Н13М2Т (4); 06ХН28МДТ (5); ХН65МВ (6); Н70МФ (7)

в зависимости от концентрации и температуры коррозионной среды:

a — раствор HNO_3 ; *б* — H_2SO_4 ; *в* — HCl ; *г* — H_3PO_4 [7]

В других кислотах сталь 10Х17Н13М2Т близка по КС к 12Х18Н10Т, а сталь 06ХН28МДТ значительно более коррозионно-стойка в H_3PO_4 и особенно в H_2SO_4 , хотя незначительно отличается от них по КС в HCl . Никелевые сплавы характеризуются пониженной КС в HNO_3 , но повышенной в H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 .

6.1.3. Стали с повышенным содержанием молибдена

По сравнению со сталью 06ХН28МДТ, в стали 03Х21Н21М4ГБ меньше никеля, но больше молибдена, однако в растворах H_3PO_4 ее стойкость такая же, что и у 06ХН28МДТ. В средах с хлор-ионами она даже более коррозионно-стойка, чем 06ХН28МДТ и 0Х17Н13М2Т. В активном 4 Н растворе NaCl при 95 °С, в котором работают центрифуги, сепараторы и фильтры из КСС, сталь 03Х21Н21М4ГБ имеет больший потенциал $E_{\text{пт}}$ (0,27 В), чем у 06ХН28МДТ (0,13 В). На практике сталь 03Х21Н21М4ГБ по сравнению с 06ХН28МДТ оказалась более стойкой к ПК в средах производства сульфидной целлюлозы.

Другая сталь 03Х18АГЗН12М5, содержащая, %, 0,02 С, 4 Мн, 18 Сг, 12 Ni, 5 Мо, 0,36–0,40 N, имеет повышенные прочностные характеристики: $\sigma_{\text{в}} = 800$ МПа, $\sigma_{0,2} = 400$ МПа — и высокие пластические свойства: $\delta = 45$ %, $\varphi = 75$ %. По результатам 2000-часовых испытаний в 10 % $\text{FeCl}_3 + 0,05$ % HCl (pH = 0,5) при комнатной температуре сталь оказалась не склонной к ПК. Напротив, на поверхности сталей 03Х21Н21М4ГБ и 06ХН28МД в этих условиях уже после 700 ч возникали питтинги. Испытания стали 03Х18 АГЗН12 М5 в этой же среде при 50 °С также показали ее более высокую стойкость, чем у 06ХН28МДТ и 03Х21Н21М4ГБ. Немаловажную роль в этом случае сыграл азот (см. дальше, подгл. 6.3).

Сталь с повышенным содержанием молибдена марки WN449 состава, %: 17 Сг; 13 Ni; 4,2 Мо; 0,14 N — имеет высокую стойкость к ПК ($E_{\text{пт}} > 0,9$ В) в H_3PO_4 и органических кислотах, как и ее сварные соединения.

Сталь SS2562 состава, %: 20 Сг; 20 Ni; 4–5 Мо; 1,0–2,0 Cu; $\leq 0,02$ С — отличается высокой кислотостойкостью, стойкостью к ПК и ЩК в хлоридсодержащих растворах (кислых и нейтральных солоноватых водах), в растворах хлор-ионов с относительно высокой концентрацией, но недостаточной устойчивостью в морской воде. Сварные соединения стали стойки к МКК. Высокая КС стали в кислотах и хлоридных растворах, хорошая свариваемость, приемлемые прочностные свойства ($\sigma_{\text{в}} = 500\text{...}700$ МПа, $\sigma_{0,2} = 220$ МПа, $\delta = 35$ %) позволяют широко использовать ее в химической промышленности.

Созданы стали с не менее 6 % Мо, стойкие в более концентрированных по хлор-иону растворах, в частности, в морской воде. Состав одной из них 254SMO, %: 20 Сг; 18 Ni; 6,1 Мо; 0,7 Cu; 0,20 N;

$\leq 0,6 \text{ Mn}$; $\leq 0,02 \text{ C}$; $\leq 0,05 \text{ S}$. Сочетание высокого содержания хрома, молибдена, азота делает ее стойкой к ПК и ЩК в хлоридных растворах (рис. 6.7). Сталь имеет высокую коррозионную стойкость в растворах H_2SO_4 , HCl , H_2SiF_6 , в кислых отбеливающих растворах, содержащих одновременно хлориды, Cl_2 и ClO_2 . Сталь стойка к КРН в 40%-м CaCl_2 при 100°C , $\text{pH} = 6,5$, растворах NaCl , но в кипящем 45%-м MgCl_2 она подвергается КРН. У стали хорошие механические свойства и свариваемость.

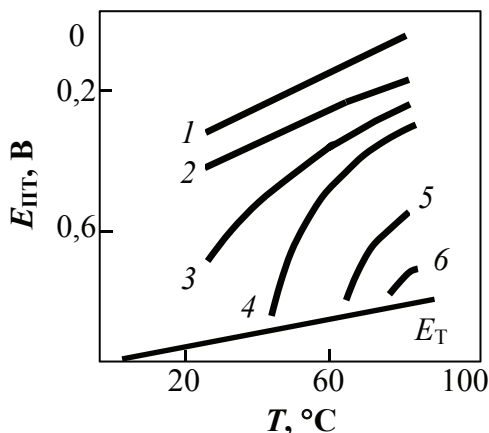


Рис. 6.7. Кривые $E_{\text{пт}} - T$ в 3% NaCl аустенитных сталей, легированных Mo :

- 1 — Cr17Ni13Mo2,7 ; 2 — Cr18Ni15Mo4,2 ; 3 — $\text{Cr17Ni13Mo2,7N0,14}$;
 4 — $\text{Cr20Ni20Mo4,2Cu1,5}$; 5 — Cr27Ni31Mo3,5Cu1 ;
 6 — $\text{Cr20Ni18Mo6,1Cu0,7N0,2}$ [7]

6.1.4. Стали с повышенным содержанием хрома

В стали Sandvik 2RE69 состава, %: 25 Cr ; 22 Ni ; 2,1 Mo ; 0,12 N ; 0,02 C — компоненты хром и молибден повышают пассивируемость, а азот, кроме стабилизации аустенита, повышает ее прочность по сравнению со сталью Cr18Ni8 . Сталь более стойка к общей коррозии, чем Cr18Ni12Mo2,5 в HNO_3 , H_3PO_4 и H_2SO_4 , стойка к ПК и к коррозии под напряжением.

Сплав Sanicro28 состава, %: 28 Cr , 31 Ni , 3,5 Mo и 1 Cu — для производства и переработки H_3PO_4 обладает также высокой коррозионной стойкостью в H_2SO_4 , HCl , H_2SiF_6 . Он стоек к КРН, ПК и ЩК (в т. ч. и в морской воде), хорошо сваривается.

6.1.5. Стали с пониженным содержанием марганца и кремния

Содержание в стали 10X18H101,2–1,3 % Mn в присутствии порядка 0,04 % S значительно ухудшает стойкость стали к ПК в хлоридных растворах и к общей коррозии в H_2SO_4 из-за образования сульфидов марганца. Повышение чистоты стали по сере и марганцу улучшает стойкость к ПК. Поэтому для повышения КС этих сталей предложено использовать рафинирование по марганцу и сере.

Создана сталь с пониженным содержанием марганца R442 состава, %: < 0,05 C; 0,5 Si; < 0,3 Mn; 17,0 Cr; 12 Ni; 2,7 Mo. Промышленные испытания подтвердили, что аустенитная сталь с содержанием марганца менее 0,3 % более стойка к ПК и ЩК (рис. 6.8). Это дает возможность использовать ее вместо более дорогих высоколегированных сталей.

Сталь 03X18H11 с пониженным содержанием углерода широко применяется в азотной промышленности. Однако в некоторых условиях эксплуатации она подвергается МКК. Исследование влияния технологиче-

ской примеси кремния показало, что увеличение содержания кремния в пределах 0,14–0,78 % Si увеличивает на порядок глубину МКК стали в закаленном состоянии при испытании в сильноокислительных средах. Установлено, что в закаленной стали увеличение содержания кремния повышает энергию границ зерен за счет более высокого уровня упругих напряжений на границах зерен и более высокой плотности дислокаций в приграничных зонах. Вредное влияние кремния в еще большей степени проявлялось в сенсibilизированной стали (отпуск при 650 °C), т. к., уменьшая растворимость углерода в стали, кремний провоцировал выделение по границам зерен карбидной фазы $M_{23}C_6$ и обеднение приграничных областей хромом, что привело к усилению МКК.

В стали 02X18H11 содержание кремния снижено до 0,3 %. Ее можно успешно использовать в более агрессивной 72%-й HNO_3 при температуре ниже 120 °C.

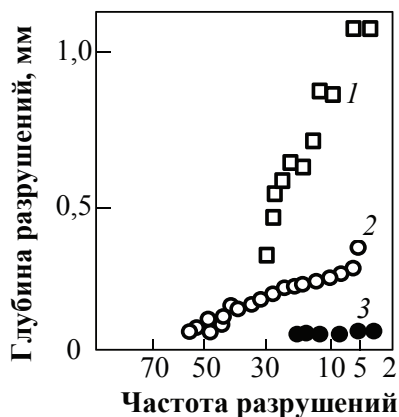


Рис. 6.8. Стойкость к ЩК в морской воде:

1 — Cr18Ni10; 2 — Cr18Ni12Mo2,5;
3 — Cr17Ni12Mo2,7Mn ($\leq 0,3$) [7]

6.2. Cr–Ni–Mn- и Cr–Mn-стали

Марганец, как и никель, является аустенитообразующим элементом, однако он менее сильный стабилизатор аустенита. Из рис. 6.9 видно,

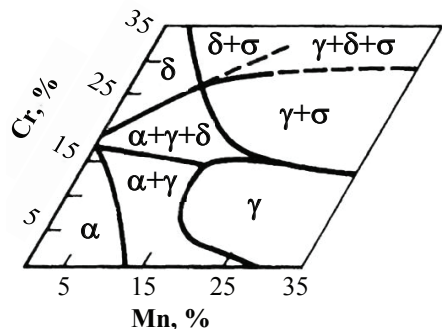


Рис. 6.9. Фрагмент фазовой диаграммы Fe–Cr–Mn после закалки от 1100 °C [13]

что аустенитную структуру в Cr–Mn-сталях можно получить только при содержании более 15 % Mn и менее 15 % Cr. При других соотношениях легирующих элементов структура сталей получится двухфазной ($\gamma + \delta$, или α_M , или σ). Поэтому при замене никеля марганцем приходится понижать содержание хрома, или заменять никель частично, или дополнительно легировать стали таким сильным аустенитообразующим элементом, как азот.

В табл. 4.1 и 4.2 приведены состав и свойства Cr–Mn-стали с азотом 10X14AG15 (0,15–0,25 % N) и Cr–Ni–Mn-стали 10X14Г14Н4Т, нашедших применение в основном в торговом и пищевом машиностроении. Кроме этих сталей применяют также стали 20X13H4Г9, 12X17Г9АН4 и др.

КС Cr–Ni–Mn и Cr–Mn-сталей во многих средах достаточно высокая, однако в средах высокой агрессивности (например, азотная кислота, среды с галогенами, сульфатами, сульфидами) марганец оказывает отрицательное влияние на сопротивление коррозии. Поэтому коррозионно-стойкие Cr–Mn-стали следует применять только после лабораторных испытаний на коррозионную стойкость в рабочей среде.

При нагреве этих сталей (550–800 °C), по границам зерен выделяются карбиды типа $Cr_{23}C_6$, при этом скорость процессов выделения определяется содержанием углерода. При наличии в сталях азота, введение титана не устраняет склонности к МКК, т. к. могут образовываться нитриды хрома. Для предотвращения склонности этих сталей к МКК следует понижать содержание углерода (менее 0,03 %).

Cr–Mn-стали имеют более высокую прочность, чем Cr–Ni-стали. Они проявляют меньшую стабильность к образованию мартенсита деформации, но даже без учета мартенсита деформации они сильнее упрочняются при пластической деформации. Это обычно связывают с вероятностью образования дефектов упаковки: марганец повы-

шает, а никель понижает вероятность образования дефектов упаковки в аустените.

Термическая обработка этих сталей заключается в закалке от 1000–1100 °С в целях растворения избыточных фаз в аустените, снятия предшествующего наклепа и устранения склонности к МКК. Выдержка перед закалкой Cr–Mn-сталей должна быть минимальной, т. к. марганец имеет тенденцию к избирательному окислению при высоких температурах, в результате чего поверхностные слои обедняются марганцем и могут приобретать аустенитно-ферритную структуру, что нежелательно. Эти стали применяются как заменители хромоникелевых сталей в средах средней агрессивности, их используют в широком диапазоне температур.

Необходимость экономии дефицитных легирующих элементов, прежде всего никеля, ставит вопрос о широком применении безникелевых КСС и с пониженным содержанием никеля.

Разработана КСС 06X18АГ16Н2Б (АС-43) с низким содержанием никеля, содержащая до 3–5 % феррита. Химический состав Cr–Mn-стали АС-43, %: < 0,06 С; < 0,6 Si; 16,5–19,0 Cr; 14–17 Mn; 0,3–0,4 N; < 2 Ni; 0,2–0,4 Nb; 0,05 В; 0,05–0,1 Се (расчетный); < 0,03 Р; < 0,025 S (фактический). Сточетырнадцатичасовые испытания в кипящей 45%-й HNO₃ сталей АС-43 и 10X18Н10Т показали, что скорость коррозии составляет 0,35 и 0,33 г/(м²·ч) соответственно. Таким образом, по КС в HNO₃ сталь АС-43 приближается к стали 10X18Н10Т. Сталь АС-43 не склонна к МКК после закалки и последующих провоцирующих выдержек в течение 1–24 ч при 600–900 °С по причине введения в нее одновременно ниобия и бора. Экспериментальные плавки этой стали без ниобия и бора и с отдельным добавлением этих элементов подвергались МКК. Свойства стали в закаленном состоянии: $\sigma_B = 780...850$ МПа, $\sigma_{0,2} = 450...550$ МПа, $\delta = 50...60$ %, $\varphi = 50...60$ %, КСУ = 2...2,5 кДж/м². Несмотря на повышенную прочность стали АС-43 (в 1,5–2 раза) по сравнению со сталью 10X18Н10Т, их пластические свойства имеют близкие значения. При 100–650 °С прочностные и пластические свойства стали АС-43 выше, чем у 10X18Н10Т.

Технологические свойства стали АС-43 примерно такие же, как у стали 10X18Н10Т. Сталь хорошо сваривается аргоно-дуговым способом; механические свойства и общая КС сварных соединений близки к свойствам основного металла.

Сталь АС-43 рекомендована для оборудования химической, энергетической, горнообогатительной и других отраслей промышленности в нейтральных средах с небольшими концентрациями хлор-ионов, в нитратных растворах и других не слишком агрессивных условиях взамен 10X18H10T.

Сталь 10X13 Г18 Д состава, %: 0,11 С; 0,8 Si; 17 Mn; 12,9 Cr; 0,8 Ni; 1,2 Cu; 0,03 S; 0,035 P — имеет высокую пластичность ($\delta = 40\%$) в отличие от двухфазной стали 03X22H6T ($\delta = 28\%$) и незначительно уступает по пластичности стали 10X18H10T ($\delta = 46\%$). Сталь поддается холодной штамповке. Из нее изготавливают пластины теплообменных аппаратов. Сталь хорошо сваривается и не склонна к горячим трещинам при сварке.

В закаленном состоянии сталь 10X13Г8Д не склонна к МКК. В средах гидролизного и ксилитного производств она имеет удовлетворительную КС и рекомендована для пластинчатых теплообменников взамен стали 10X18H10T.

Стали 03X13АГ19 и 07X13АГ20 составов, % (основных компонентов): 0,03 С; 13,9 Cr; 0,39 Ni; 17,7 Mn и 0,05 С; 12,5 Cr; 0,87 Ni; 20,3 Mn соответственно с 0,2–0,3 % N — оказались не склонны к МКК, равно как и их сварные соединения.

Cr–Mn-стали и в 35%-м MgCl_2 при 120 °С и в 42 %-м MgCl_2 при 150 °С оказались стойки к КР. Но скорость общей коррозии их была значительно выше, чем Cr–Ni-сталей. Возможно, что их общее активирование в данных условиях является одной из причин отсутствия КР.

Во многих рабочих средах производств HNO_3 , аммиачной селитры, простых спиртов и полиэфиров, а также искусственного волокна и др., стали 03X13АГ19 и 07X13АГ20 стойки, но в более агрессивных средах, содержащих хлориды, они подвержены коррозии.

Таким образом, стали 03X13АГ19 и 07X13АГ20 можно использовать в средах с малой и средней коррозионной активностью взамен 10X18H10T.

Для аустенитной стали 07X13АГ20 с высокой пластичностью разработана технология сварки и обработки давлением. Благодаря хорошим технологическим свойствам, она является перспективным материалом для корпусов, днищ, плоских фланцев и других деталей. По сравнению со сталью 10X18H10T у стали 07X13 АГ20 область рабочих температур ограничена –70...+300 °С.

6.3. Стали с повышенным содержанием азота

КСС дополнительно легированные азотом занимают все большее место в промышленности. Введение аустенитообразующего элемента N в сталь повышает стабильность аустенита.

Легирование азотом в больших концентрациях приводит к образованию газовых раковин в слитках. Метод плазменного легирования стали азотом позволил значительно расширить группу сталей с азотом. Плазменно-дуговой переплав позволяет легировать сталь азотом до заданных концентраций. Получить стали с повышенным (до 0,6 %) содержанием азота можно методом их твердофазного обезуглероживания и легирования азотом (ТОЛА).

Азот при образовании твердого раствора внедрения значительно повышает прочностные свойства стали пропорционально количеству азота. В сталях типа 08X25, легированных 3 и 5 % Ni, 3 и 5 % Mo и 0,35–0,91 % N, при введении азота можно получить ферритно-аустенитную (при более 0,3 % N) или даже аустенитную (при содержании не менее 0,8 % N) структуру после закалки с 1100–1300 °С. Но при охлаждении на воздухе высокоазотистых сталей образуются продукты непрерывного (нитриды) и прерывистого распада (азотистый псевдоперлит). В высокохромистой стали с молибденом при легировании азотом не удается получить аустенитную структуру. При легировании стали 03X25AM3 никелем структурная диаграмма существенно изменяется: исчезает ферритная область, расширяются γ - и $\alpha + \gamma$ -области, уменьшается количество нитридной фазы. В сталях с никелем азотистый перлит не образуется при охлаждении стали на воздухе, а только при охлаждении с печью. Никелевый эквивалент $Ni_{\text{экв}}$ оказался равным 13–15, т.е. присадка азота примерно в 13 раз более эффективна как аустенитообразователь по сравнению с такой же присадкой никеля.

Азот более эффективен для повышения σ_B и $\sigma_{0,2}$ сталей с 3–5 % никеля, чем безникелевых. С ростом содержания азота предел текучести монотонно возрастает (каждому 0,1 % N соответствует увеличение $\sigma_{0,2}$ на 17–25 МПа). У стали 03X25H5AM3 (0,3–0,7 % N) ударная вязкость при температуре –100 °С остается высокой.

При исследовании коррозионной стойкости в кипящей 5%-й H_2SO_4 показано (табл. 6.2), что у сталей без никеля наблюдалась очень высокая скорость коррозии. Стали с 3 и 5 % Ni корродируют медленнее. При увеличении содержания азота скорость корро-

зии этих сталей снижается. Наиболее стойка сталь 03X25H5AM3 с 0,9% азота.

Таблица 6.2

Влияние азота на скорость коррозии в 5%-й кипящей H_2SO_4 сталей, закаленных от 1000 (числитель) и 1100 °С (знаменатель) [7]

Марка стали	N, %	K, г/(м ² ·ч)
03X25AM3	0,6	1000/1000
	0,9	850/700
03X25H3AM3	0,05	2,0–2,7/5,0–5,9
	0,5	0,6–0,9/0,9–2,0
	0,7	0,5–1,0/0,6–2,0
03X25H5AM3	0,05	188/3,5–4,8
	0,5	0,6–2,2/1,5–2,3
	0,9	0,0/0,08–0,2

Повышение концентрации азота до 0,7% в сталях Cr18Mn18N0,4 с полностью аустенитной структурой повысило стойкость к ПК, что связано только с увеличением концентрации азота в аустените.

Исследовано влияние азота на процесс активного растворения и пассивации Cr–Ni–Mo-сталей; химический и фазовый состав этих сталей после 0,5 ч выдержки при 1050 °С (и охлаждения на воздухе) приведены в табл. 6.3. Быстрое охлаждение стали II в воде после нагрева под закалку предотвращало выделение избыточного азота и распад γ -твердого раствора.

Таблица 6.3

Химический и фазовый состав Cr–Ni–Mo-сталей после отжига при 1050 °С в течение 0,5 ч и после охлаждения на воздухе [7]

Сталь	Фазовый состав стали	Химический состав стали, %					
		Cr	Ni	Mo	Mn	C	N
I	$\gamma + 40\% \delta$	24,8	5,6	2,4	1,8	0,04	0,03
II	$\gamma + 7\% \delta$	21,2	7,2	2,3	1,7	0,05	0,85
III	100% γ	24,5	7,5	0,0	1,6	0,07	0,78

* Сталь получена плазменно-дуговым переплавом в азоте.

Кривые $E-K$ (потенциал, скорость коррозии) в 3%-й HCl при 50 °С построены (рис. 6.10) по убыли массы образцов. Выдержка образцов при каждом потенциале зависела от скорости растворения сталей.

Из рис. 6.10 видно, что для стали *II* с высоким содержанием азота, в отличие от стали *I*, характерна меньшая скорость растворения в активной области и более протяженная область пассивного состояния. Для обеих сталей при менее 0 В выявляются области, связанные с растворением и пассивацией двух фаз: феррита, а при менее отрицательных потенциалах — аустенита. Металлографическими исследованиями подтверждено, что растворение сталей носит структурно-избирательный характер: при потенциале $-0,2$ В преимущественно растворяется феррит, при $-0,05$ В — аустенит; при 0 В азотистый аустенит пассивируется, а обедненный азотом аустенит продолжает растворяться на фоне пассивного феррита.

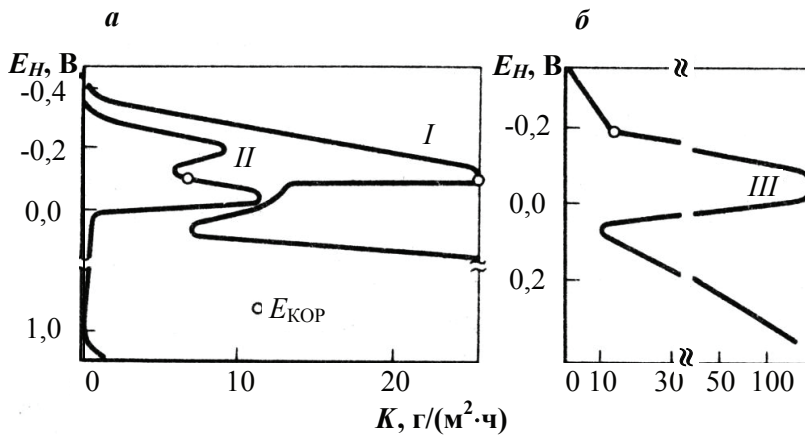


Рис. 6.10. Кривые E_H — K сталей *I*, *II* (а) и *III* (б) в 3 % HCl при 50 °С ($E_{\text{КОР}}$ — потенциал коррозии) [7]

Анализ растворов после коррозии сталей при разных потенциалах позволил установить, что азотистый аустенит стали *II* имеет повышенное содержание хрома по сравнению с обычным аустенитом и, по-видимому, этот фактор объясняет более эффективную пассивируемость сталей с азотом. Скорость растворения их низка во всей пассивной области до потенциала +1,1 В включительно. При более 1,1 В начинается перепассивация.

У азотистой стали без молибдена (сталь *III*) КС в пассивной области значительно снижается (см. рис. 6.10). Сталь без молибдена подвержена типичной ПК. Сталь *II* с азотом и молибденом в растворах HCl и NaCl не склонна к ПК. Анодный ток растёт лишь по достижении по-

тенциала перепассивации. Наличие в стали только азота (сталь *III*) или только молибдена (сталь *I*) недостаточно для устранения склонности к ПК. Одновременное присутствие азота и молибдена — необходимое условие высокой стойкости пассивного состояния к локальному анодному растворению стали. При высокой агрессивности хлоридных растворов, на поверхности стали *II* наблюдали отдельные, очень мелкие, быстро репассивирующие питтинги, т. е. зарождение питтингов на стали с молибденом и азотом возможно, но затруднено и дальнейшее их развитие полностью подавляется.

Благоприятное влияние азота связано с облегчением репассивации возникших питтингов. Это объясняется не только подщелачиванием раствора в питтинге вследствие образования ионов NH_4^+ при взаимодействии ионов H^+ раствора и атомов азота из стали, но и возможным образованием в питтинге устойчивых комплексных соединений аммония с ионами Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} и Cl^- . В результате этого в питтингах понижается концентрация свободных ионов хлора и металлов, способных гидролизироваться с подкислением раствора, что приводит к их репассивации. Пластичность стали 05X18АН5 состава, %: 0,02–0,05 С; 0,2–0,6 Si; 1,5 Mn; 18 Cr; 5 Ni; 0,2 N; 0,007 S; 0,03 Р — значительно выше ($\delta = 56\%$), чем у двухфазных 08Х22Н6Т ($\delta = 28\%$), 08Х18Г8Н2Т ($\delta = 32\%$), и несколько выше, чем у 12Х18Н10Т ($\delta = 47\%$). Величина $\sigma_{\text{в}}$ порядка 800 МПа также больше по сравнению с 750 и 780 МПа для двухфазных и 690 МПа для аустенитной стали. При холодной деформации сталь 05Х18АН5 упрочняется сильнее, а пластичность ее остается выше, чем у двухфазных и аустенитной сталей. Сталь хорошо штампуются, не склонна к образованию горячих трещин при сварке.

Коррозионные испытания в лабораторных и промышленных условиях показали, что в не более 56%-й HNO_3 при не более 70 °С эта сталь весьма стойка. Стойкость к МКК увеличивается при снижении содержания углерода и повышении азота. Сталь 05Х18АН5 может быть использована как конструкционный материал взамен 12Х18Н10Т.

Содержание азота в сталях 03Х18Н11 и 03Х17Н14М3 с пониженным содержанием углерода изменяли в пределах 0,06–0,27 %, фиксируя прочностные и коррозионные свойства. Растворимость азота в аустените возрастает при увеличении содержания хрома, но при этом возникает опасность появления хрупкой σ -фазы. Чтобы содержание хрома в стали не превышало 20 %, для повышения растворимо-

сти азота, в сталь вводили 3–4 % марганца. В результате легирования азотом удалось повысить σ_B и $\sigma_{0,2}$ сталей 03X19AG3H10 ($\sigma_B \geq 700$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 350$ МПа) и 03X18AG3H11M3Б ($\sigma_B \geq 790$, $\sigma_{0,2} \geq 480$ МПа при $N = 0,25$ %) по сравнению со сталями 03X18 H11 ($\sigma_B = 600$ МПа, $\sigma_{0,2} = 300$ МПа) и 03X17H14M3 ($\sigma_B = 600$ МПа, $\sigma_{0,2} = 270$ МПа). Стали с азотом сохранили высокие показатели пластичности: $\delta = 50$ % и $\varphi = 65$ %. Испытания на склонность к МКК в 65%-й кипящей HNO_3 показали, что присутствие азота не вызывало увеличения склонности аустенитных сталей опытно-промышленных плавов к этому виду коррозии. Механические свойства сварных соединений 03X19AG3H10 и 03X18AG3H11M3Б оказались удовлетворительными.

Опыт показывает, что стали с азотом достаточно технологичны, имеют высокую коррозионную стойкость и перспективны для химического машиностроения. Из-за повышенного значения $\sigma_{0,2}$, толщину стенок аппаратов из этих сталей можно уменьшить на 30–50 %. При использовании стали 03X18AG3H11M3Б существенно экономится никель, т. к. в ней содержится никеля на 3 % меньше, чем в аналогичной 03X17H14M3.

Значительно повышается коррозионная стойкость высоколегированной стали 0,02C–20,5Cr–24,5Ni–6,3Mo при введении в нее 0,20 % N в хлоридсодержащих средах: повышается $T_{\text{КРИТ}}$ питтингообразования при испытании в 4 % NaCl + 1 % $Fe_2(SO_4)_3$ + 0,01 М HCl и стойкость к ШК в морской воде.

Закаленные образцы стали 03X19AG3H10 лабораторных плавов с 0,07; 0,10; 0,17 и 0,24 % N после провоцирующего нагрева и 1–128 ч выдержки при 500–750 °С испытывали на МКК. Азот (0,1–0,24 %) повысил стойкость сталей к МКК: в HNO_3 наибольшая скорость коррозии составила 0,6 мм/г.; у стали с 0,1 % N она достигала этого значения после 16 ч выдержки при 600 °С, а у стали с 0,24 % N — после 128 ч. При испытании в растворе H_2SO_4 + $CuSO_4$ существенно снизилась скорость МКК (рис. 6.11) из-за положительного влияния азота на уменьшение степени обе-

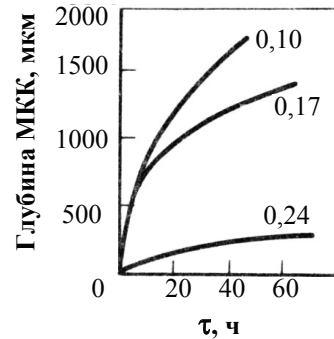


Рис. 6.11. Временные зависимости глубины МКК в растворе H_2SO_4 + $CuSO_4$ стали 03X19AG3H10 с разным содержанием азота, % (числа у кривых) [7]

днения хромом приграничных участков зерен, обусловленного, предположительно, воздействием азота на активность углерода.

Исследована склонность к МКК тонкостенных труб из высокоазотистых сталей, полученных методом ТОЛА, с особо низким (менее 0,01 %) содержанием углерода. В таких сталях в 2–3 раза больше его равновесной растворимости в жидком металле (порядка 0,4 %). ТОЛА-стали 01X18АН11 и 01X17Н14АМЗ с повышенной стойкостью к МКК после закалки и нагрева при 350 °С проявляли склонность к МКК после 100 и 1 ч выдержки при 450 и 650 °С соответственно. Для улучшения стойкости к МКК, в стали 01X18АН11 повысили содержание хрома до 22 % при порядка 0,01 % Сu и 0,59 % N. Испытания стали на склонность к МКК проводили по ГОСТ 6032–84. После закалки от 1150–1170 °С все стали не склонны к МКК. Результаты испытаний после провоцирующих 1–500 ч выдержек при 500–650 °С приведены в табл. 6.4, где показана выдержка при данной температуре отжига, после которой появляется склонность сталей к МКК.

Таблица 6.4

Зависимость времени до появления МКК от режима провоцирующего при 500–650 °С отжига закаленных от 1150–1170 °С сталей [7]

Сталь	Продолжительность отжига до появления склонности к МКК, ч			
	500 °С	550 °С	600 °С	650 °С
01X22АН10	—	100	50	10
01X22АН10М2				20
0, X22АН6М2				10

Увеличение содержания хрома в сталях позволило расширить температурные границы их стойкости к МКК до 550 °С. При 650 °С выдержка до появления склонности к МКК по сравнению с 01X18АН11 возрастает с 1 ч до 10 ч. Легирование молибденом увеличивает это время до 20 ч.

6.4. Стали, легированные церием

Добавка РЗМ улучшает горячую обрабатываемость высоколегированных аустенитных сталей, т. к. это повышает стойкость сталей к окислению при высоких температурах. Однако действие РЗМ

на коррозионно-электрохимические свойства КС-сталей недостаточно изучено.

Исследовано влияние легирования церием на стойкость к ПК двух аустенитных сталей в зависимости от содержания в них серы и церия, %: 20 Cr; 25 Ni; 4,5 Mo; 1,5 Cu; 0,01–0,02 C; 0,001–0,009 S и 0,01–0,07 Ce — сталь 1 марки 2562 и 17 Cr; 13–14 Ni; 2,5 Mo; 0,3 Cu; 0,002–0,012 S и 0,005–0,79 Ce — сталь 2 марки 2353. Сталь закаливали от 1075 °С, а сталь 2 — от 1050 °С. Результаты определения $E_{\text{ПТ}}$ в растворе NaCl показали, что при увеличении скорости коррозии K , $E_{\text{ПТ}}$ смещается в сторону отрицательных значений, причем у стали, обработанной по режиму 1, более явно. Изучение неметаллических включений в сталях 1 и 2 методами оптической микроскопии и СЭМ с анализом частиц показало, что церий существенно влияет на химический состав, морфологию и количество включений. Он, как и другие РЗМ, имеет большое сродство к сере и кислороду, и его добавка к стали изменяет химический состав сульфидных включений, которые, особенно MnS, во многих случаях являются причиной возникновения питтингов. Частицы MnS по мере увеличения содержания церия могут претерпевать превращения: $\text{Ce}_x\text{S}_y \cdot \text{MnS} \rightarrow \rightarrow \text{Ce}_x\text{S}_y \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Ce}_x\text{O}_y$. Это приводит к связыванию серы и кислорода церием, уходу этих соединений при выплавке стали в шлак или изменению состава и конфигурации оставшихся в стали сульфидных включений. Большинство питтингов на всех изученных сталях возникало на однофазных или двойных сульфидных включениях, таких как MnS или $\text{Ce}_x\text{S}_y \cdot \text{MnS}$. Легирование церием изменяет не только объемную долю частиц сульфидов, но и их морфологию. Вытянутые сульфидные включения, характерные для MnS, становятся глобулярными, в меньшей степени способными инициировать зарождение питтингов.

Химический состав включений, конфигурация и их количество — первичные факторы, определяющие стойкость к ПК. Однако, помимо них, оказывает влияние и распределение сульфидных включений и их размер. Очень малые питтинги на мелких включениях легче репассивируются. Наилучшие результаты по повышению стойкости сталей к ПК получаются, если соотношение Ce/S будет 5–20 для стали 1 и 10–15 для стали 2) (рис. 6.12).

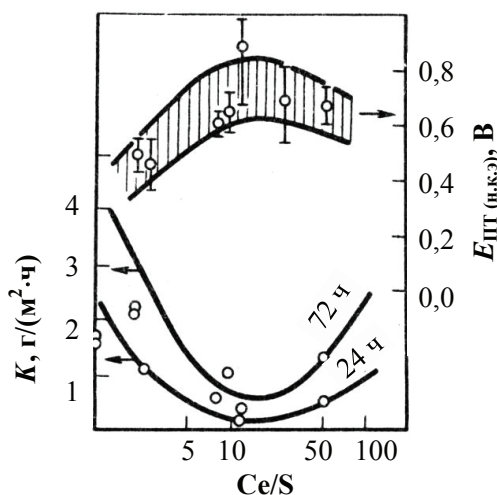


Рис. 6.12. Зависимость параметров коррозии стали Cr20Ni25Mo4,5Cu1,5 (2562):

$E_{пт}$ в 1 М NaCl при 60 °С и скорости коррозии 20 мВ/мин
в 10 % FeCl₃·6H₂O при 50 °С — от отношения Ce/S [7]

6.5. Микrokристаллические стали

Микrokристаллические аустенитные стали получают при быстром охлаждении из расплава в виде тонкой (0,05–0,07 мм) фольги с последующим *компактированием* — получением сплошного плотного материала под давлением — методом горячей *экструзии* — продавливания материала через формирующее отверстие — в лист или прутки необходимой толщины с размерами зерен 2–5 мкм.

Исследованы нержавеющие Cr–Ni–Mo-стали, содержащие, %: 0,1 С, 18 Ni, 20 Cr, 6 Mo — «Avesta 254 Mo»; 0,02 С, 5 Ni, 18 Cr, 3 Mo — «Avesta 3 RE60»; 0,035 С, 5 Ni, 23 Cr, 1,5 Mo, 1 Cu — «NAS 45 М» обычные (с 70–100 мкм зерном) и микrokристаллические (с зерном 2–5 мкм). В кислых растворах (0,5 Н Na₂SO₄ + H₂SO₄, pH ≤ 3) электрохимическое поведение и скорость коррозии микrokристаллических и обычных сталей практически одинаковы. В 0,5 Н NaCl (60 °С), при анодной поляризации, у микrokристаллических сплавов (числитель) потенциал питтингообразования ($E_{пт}$) и потенциал репассивации ($E_{рп}$) выше, чем у тех же сталей с обычной скоростью кристаллизации (знаменатель) — табл. 6.5.

Таблица 6.5

Параметры электрохимической коррозии сталей
в микрокристаллическом (числитель) и полученном
при обычной скорости кристаллизации (знаменатель) состояниях [7]

Сталь	Критические потенциалы, мВ	
	$E_{\text{ПТ}}$	$E_{\text{РП}}$
Avesta 3RE60	240/216	11/-14
NAS 45M	247/49	-49/-109

Характерные для кривой поляризации микрокристаллических сплавов частые колебания тока перед потенциалом $E_{\text{ПТ}}$ связаны с образованием и репассивацией питтингов. Преимущества микрокристаллических сталей, по сравнению с обычными, в стойкости к ПК связаны с большей гомогенностью их структуры и более равномерным распределением таких примесей, как сера.

6.6. Кислотостойкие литые стали

В промышленности широко используются литые изделия, т. к. некоторые сплавы (например, сплавы Fe—Si) имеют высокую коррозионную стойкость во многих агрессивных средах, однако они трудно обрабатываются из-за повышенной твердости и хрупкости. Доля отливок из легированных сталей в общем объеме литых изделий для химической промышленности возрастает. В создании новых литых КСС сохраняется та же тенденция, что и у деформируемых сталей: понижение содержания никеля, повышение прочности и коррозионной стойкости специальным легированием.

Разработка экономнолегированных литых сталей идет в направлении частичной замены никеля на марганец и азот или использования более высокохромистых сталей. Структура стали с пониженным содержанием никеля — 10X18H4Г4Л двухфазная аустенитно-ферритная сталь. Гетерогенность структуры снижает коррозионную стойкость стали, поэтому она применяется для слабоагрессивных сред. Сталь имеет также ограничения по температуре, т. к. при низких температурах ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) она теряет пластичность из-за увеличения содержания мартенсита, а при высоких (более $350\text{ }^{\circ}\text{C}$) — прочность из-за его распада.

Литые КСС могут подвергаться МКК, поэтому для ее предотвращения их также легируют титаном или ниобием, хотя титан несколь-

ко ухудшает литейные свойства стали и способствует получению пористых отливок.

Литейные свойства сталей типа X18H9ТЛ ниже, чем высокоуглеродистых сталей и чугунов. Однако аустенитные литейные сплавы с ниобием (например, с 18–20 Cr; 9–12 Ni; 1,0 Mn; 2,7–3,2 Cu; 3,0–5,0 Si; 0,75–1,2 Nb; 0,05 C) обладают повышенной прочностью и такой же, а иногда и большей коррозионной стойкостью, чем у X18H9ТЛ, кроме того, отличаются повышенным сопротивлением износу.

Сталь 12X18H9ТЛ может применяться в более широком интервале температур (–196...+600 °С). Для повышения содержания аустенита в стали с 5 % Ni и менее, ее следует легировать азотом. Азот благоприятно влияет на повышение стойкости литых двухфазных сталей с 20 Cr; 11,7–7,2 Ni; порядка 0,05 C; не более 0,17 N (порядка 7–8 % феррита) к ПК и МКК.

При увеличении содержания Cr, Mn, Mo, Nb, Ta в Cr–Ni-сталях, растворимость азота в расплаве намного повышается. Но, из-за более низкой растворимости азота в твердой стали по сравнению с жидкой, при затвердевании образуются раковины и поры — дефекты, неустраняемые в литых сталях. Поэтому необходимо строго контролировать содержание азота в стали, а также использовать литье под давлением.

Литейные стали 05X18АН5ФЛ и 05X18АН6М2ФЛ могут заменить Cr–Ni- и Cr–Ni–Mo-стали. Они более технологичны, имеют повышенную жидкотекучесть. У сталей с азотом выше прочностные свойства, чем у Cr–Ni без азота, и несколько выше пластичность. При менее 0,05 % C стали 05X18АН5ФЛ и 05X18АН6М2ФЛ не склонны к МКК. Коррозионные испытания литейных сталей показали (табл. 6.6), что во многих коррозионных средах эти стали не уступают сталям с более высоким содержанием никеля. Однако в ряде других сред (20–65%-я HNO_3 , $T_{\text{кип}} = 25$ °С; 5–80%-я CH_3COOH ; 30–90%-я H_3PO_4 , 60–100 °С) скорость коррозии стали 05X18АН5ФЛ даже меньше, чем у 12X18H9ТЛ.

Литые Cr-стали (17–25 % Cr), а также стали с добавками молибдена и титана имеют ферритную структуру, они применимы в тех агрессивных средах, главным образом в окислительных, в которых стойки деформируемые стали того же состава.

В ряде агрессивных сред (15–98%-й H_2SO_4 при температуре менее 100 °С, растворах и пульпах экстракционной H_3PO_4 , растворах SiHF_5 , содержащих взвеси, и др.) химической промышленности часто исполь-

зуют насосы, которые должны быть выполнены из КС-материалов и, кроме того, хорошо сопротивляться гидроабразивному износу.

Таблица 6.6

Скорость коррозии литейных сталей [7]

Сталь	Скорость общей коррозии, мм/г. в среде				Склонность к МКК*
	30 % HNO_3 , кипящая	5 % H_2SO_4 , 20 °С	25 % H_3PO_4 , кипящая	10 % KOH , 50 °С	
12X18H9ТЛ	0,16	0,62	0,29	0,01	—
05X18H5ФЛ	0,05	0,55	0,10	0,01	—
12X18H12МЗТЛ	0,21	0,13	0,06	0,01	—
05X18АН6М2ФЛ	0,09	0,12	0,07	0,01	—
15X17АГ14Л	0,18	0,72	0,42	0,02	+
10X14АГ15Л	0,16	0,63	—	0,03	+

* Испытания по ГОСТ 6032–75.

Стали 5X20H25M3Д2ТЛ и 06ХН28МДТЛ имеют недостаточную коррозионно-эрозионную стойкость в этих условиях. Поэтому была разработана безникелевая литейная сталь 90Х28МФТАЛ, коррозионная стойкость которой сочетается с удовлетворительными механическими свойствами и износостойкостью. Ее химический состав, %: ~ 1 С; 3,5 Мо; < 1 Si, V, Mn; 0,5 Ti; < 0,4 N; 28 Cr. Повышенные прочность и износостойкость стали определяют ее структурой из α -твердого раствора, сетки $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$ и мелкодисперсных карбидов ванадия и титана. Высокая твердость сложных карбидов, составляющих 35 % объема стали, определяет ее повышенную износостойкость, к тому же сталь 90Х28МФТАЛ обладает хорошими литейными свойствами.

В растворе экстракционной фосфорной кислоты H_3PO_4 (с примесями SO_3 и HF) сталь 90Х28МФТАЛ (рис. 6.13) пассивна, область активного растворения отсутствует. в экстракционной H_3PO_4 при 90 °С [7]

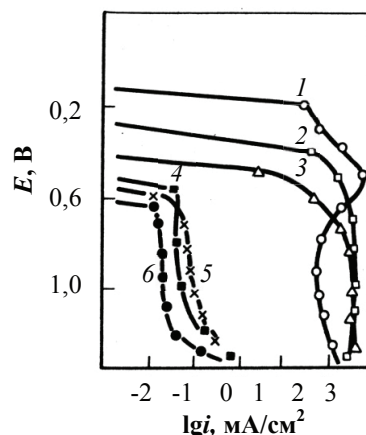


Рис. 6.13. Анодные поляризационные кривые никеля (1), меди (2), молибдена (3), хрома (4) и сталей 90Х28МФТАЛ (5), 06ХН28МДТ (6) в экстракционной H_3PO_4 при 90 °С [7]

Электрохимическое поведение этой стали, как и стали 06ХН28МДТЛ, аналогично поведению чистого хрома. Анодные кривые легирующих металлов (Ni, Mo, Cu) не обнаруживают их пассивации.

Следовательно, коррозионное поведение стали определяется основным легирующим компонентом хромом.

Через 3–4 ч на стали устанавливается потенциал 0,5–0,62 В в пассивной области. Ток в пассивном состоянии $i < 0,1$ мА/см² и мало меняется до 90 °С, хотя при 100 °С наблюдается резкое увеличение тока в пассивном состоянии и коррозия все еще пассивной стали резко возрастает. Это связано с тем, что, вследствие разложения HF при 100 °С, образуются ионы F[–], которые взаимодействуют с железом и хромом, образуя растворимые комплексы. Испытания сталей в технологических средах производства экстракционной Н₃РО₄ (ЭФК) и экстракционной упаренной Н₃РО₄ (ЭУФК) показали, что сталь 90Х28МФТАЛ можно использовать в этих условиях, т. к. для литейных материалов допустимая скорость коррозии 0,5 мм/г. (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Скорость коррозии литейных сталей в разных средах [7]

Коррозионная среда	S сталей, мм/г.	
	90Х28МФТАЛ	ХН28МДТЛ
ЭФК		
29,5 % Р ₂ О ₅ + 1,8 % F	0,014 (70 °С)	0,056 (80 °С)
37,5 % Р ₂ О ₅ + 1,8 % F	0,119 (90 °С)	0,242 (100 °С)
ЭУФК (54 % Р₂О₅ + 0,6 % F) при		
20 °С	0,076	0,034
90 °С	0,14	0,045
100 °С	0,32	0,056
120 °С	0,96	0,350

Опытно-промышленные испытания насосов с проточной частью из стали 90Х28МФТАЛ в условиях производства нитрофоски и ЭФК показали ее преимущество перед сталью 06ХН28МДТЛ: срок работы насосов увеличился вдвое.

В растворах Н₂SO₄ средняя область ее концентраций характеризуется большой скоростью коррозии (K) обоих сплавов (табл. 6.8). Стойкость стали 90Х28МФТАЛ в разбавленной кислоте выше, чем у 06ХН28МДТЛ. При ужесточении условий (35%-я Н₂SO₄ при 80 °С, 55-и 70%-я при 60 и 80 °С) сталь 90Х28МФТАЛ уступает по своим характеристикам сплаву 06ХН28МДТЛ, но в 93%-й Н₂SO₄ при 60 и 80 °С

скорость коррозии 90Х28МФТАЛ меньше допустимой для литых сплавов (0,5 мм/г.). В 35%-й H_2SO_4 при 80 °С сплав растворяется в области –400 мВ, в 15-и 93%-й H_2SO_4 потенциалы коррозии за почти 1 ч устанавливаются в области 300–400 мВ (рис. 6.14), причем в 93%-й H_2SO_4 образцы сначала самопроизвольно за 10–15 с активируются до –300 мВ, а затем уже самопассивируются. Несколько повышенные коррозионные потери стали в этих условиях можно объяснить их растворением при активации. В 15 %-й H_2SO_4 , $E_{\text{КОР}}$ сначала смещается в область отрицательных значений без активации стали, а затем — в пассивную область.

Таблица 6.8

Скорость коррозии литых сталей в растворах H_2SO_4 [7]

$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация растворов H_2SO_4 , %				
	15	35	55	70	93
Скорость коррозии K , г/(м ² ·ч), стали 90Х28МФТАЛ					
60	0,005	0,010	10,00	4,200	0,23
80	0,010	5,900	13,70	7,700	0,38
Скорость коррозии K , г/(м ² ·ч), стали 06ХН28МДТЛ					
60	0,030	0,052	1,78	0,627	0,01
80	0,126	0,271	3,40	0,950	0,15

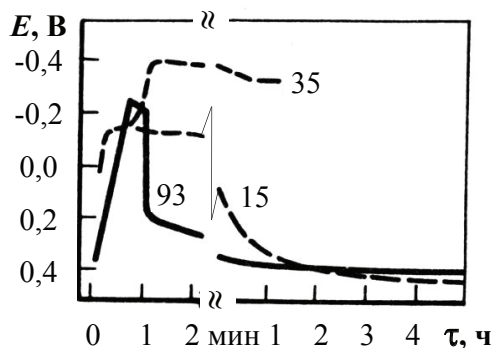


Рис. 6.14. Изменение потенциала коррозии стали 90Х28МФТАЛ в H_2SO_4 разной концентрации, % (числа у кривых), при 60 °С (штриховая линия) и 80 °С (сплошная) [7]

При легировании стали 90Х28МФТАЛ медью (1,5; 2,0 и 3,25 %) коррозионная стойкость в растворах 15–93%-й H_2SO_4 при 80 °С повышается. Для работы в агрессивных растворах используют литые высоколе-

гированные Ni-сплавы, например 0X28H55M8Д5Л, имеющие повышенную стойкость в горячей H_2SO_4 . Литейные свойства таких сплавов лучше, чем 08X18H9ТЛ.

Исследование большого количества литых сплавов и сталей, в которых содержание элементов изменялось в широких пределах, %: 0,02–0,15 С; 8–20 Cr; 8–74 Ni; 3–29 Мо; 1–26 Cu; 0,06–10 Si; ≤ 1 Nb; 0,2–2 Ti; 1–5 W; 1–5Al; ≤ 2 Co, в 10–40%-й H_2SO_4 и 10–37%-й HCl при 90 °С — позволило установить составы КС-сплавов. У литых сталей типа X18H18M6Д5C5 и X18H16M6Д1,5 скорость коррозии в H_2SO_4 $K < 0,35$ г/(м²·ч). Для HCl можно применять сплав H65M28Д5 с $K < 0,6$ г/(м²·ч). Для работы в условиях трения в H_2SO_4 до 50 °С рекомендуются сплавы повышенной твердости (HRC 46–55) и стойкости с $K = 0,1...0,06$ г/(м²·ч). Это — H60M28C10, X15H55M16Д5C10 и H55M28Д5C10.

Глава 7. Многофазные КСС

7.1. Аустенитно-ферритные стали

Преимущество аустенитно-ферритных сталей — повышенный предел текучести по сравнению с аустенитными однофазными сталями, отсутствие склонности к росту зерна при сохранении двухфазной структуры, меньшее содержание дефицитного никеля и хорошая свариваемость, а также меньшая склонность к МКК. Состав, режимы термической обработки и свойства некоторых аустенитно-ферритных сталей (АФС) приведены в табл. 4.1 и 4.2.

Повышенное сопротивление МКК объясняют мелкозернистой структурой двухфазных сталей, что приводит к более равномерному распределению карбидов Me_{23}C_6 при их выделении по границам δ – γ -фаз, а следовательно, и более гомогенной по хрому структуре стали. Поскольку концентрация углерода в аустените выше, чем в феррите, выделение карбидов хрома не вызывает снижения концентрации хрома в приграничных участках ниже допустимого уровня.

АФС находят широкое применение в различных отраслях современной техники, особенно в химическом машиностроении, судостроении, авиации. Принципиальное отличие сталей этого класса состоит в том, что, благодаря более высокому содержанию в них хрома, аустенит ста-

новится более устойчивым к мартенситному превращению, хотя полностью исключить возможность образования мартенсита в этих сталях не всегда удастся.

В структуре АФС, имеющих сложный химический состав, могут присутствовать в различном соотношении аустенитная и ферритная фазы. В них могут происходить следующие фазовые превращения:

- 1) изменение количества аустенита и феррита в зависимости от температуры нагрева (в соответствии с положением линий на диаграмме состояния);
- 2) распад δ -феррита с образованием σ -фазы и аустенита при охлаждении;
- 3) выделение карбидных, нитридных и интерметаллидных фаз как из аустенита, так и из феррита;
- 4) мартенситные $\gamma \rightarrow \alpha_M$ -превращения при охлаждении или деформации;
- 5) процессы охрупчивания ферритной фазы, связанные с явлением упорядочения и расслоения (хрупкость 475 °С).

Возможность протекания в АФС сложных фазовых превращений в различных интервалах температур накладывает существенные ограничения на режимы в технологии производства и области их применения.

Присутствие δ -феррита резко ухудшает пластичность сталей при горячей обработке давлением, особенно при прокатке и прошивке труб, что связывают с различным сопротивлением феррита и аустенита деформированию и с разной скоростью рекристаллизации: в менее прочных и потому быстрее деформирующихся зернах феррита локализуется пластическая деформация, концентрируются напряжения и быстрее протекает рекристаллизация.

На рис. 7.1 приведена зависимость технологической пластичности двухфазных сталей от количественного соотношения α - и γ -фаз. Видно, что наиболее пластичны однофазные сплавы, однако можно подобрать такой режим прокатки, при котором пластичность двухфазных сталей будет вполне достаточной для технологического процесса. Наиболее высокая пластичность аустенитно-ферритных сталей наблюдается в интервале температур 950–1050 °С, что соответствует наименьшей разнице в свойствах ферритной и аустенитной фаз. Этим же объясняется положительное влияние на горячую пластичность кремния, который сильнее упрочняет феррит.

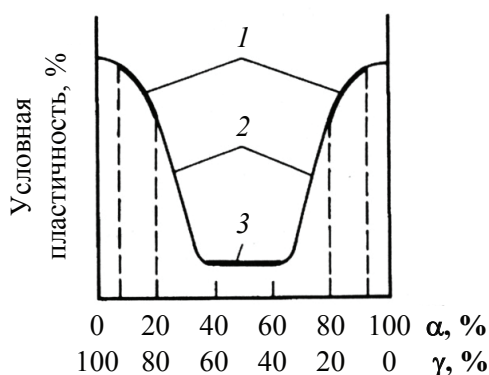


Рис. 7.1. Зависимость технологической пластичности сталей от соотношения α - и γ -фаз при высоких температурах:
1 — высокая; 2 — пониженная; 3 — низкая пластичность [14]

В АФС проявляется эффект сверхпластичности (до 300–600 %) без наклепа в определенных интервалах температур и скоростей деформации, который объясняется образованием особо мелкозернистой двухфазной структуры (величина зерна 2–3 мкм), получившей название «микродууплекс».

Промежуточную термическую обработку сталей этого класса проводят обычно для снятия наклепа при производстве тонкого листа или проволоки. При этом, после смягчающей термической обработки или горячей деформации, охлаждение от 900–1000 °С должно быть ускоренным для предотвращения охрупчивания.

Температуру закалки таких сталей выбирают в зависимости от состава стали и назначения детали; она обычно составляет 900–1100 °С. Стали, предназначенные для сварных деталей, подвергают отпуску для снятия напряжений, причем температуру и время отпуска выбирают с учетом предотвращения хрупкости 475 °С и охрупчивания вследствие выделения σ -фазы в интервале температур 650–850 °С.

АФС широко распространены в мире. Современные стали этого класса, кроме 18–26 % Cr и 5–8 % Ni, содержат 0,02–0,08 % C; 1–3 % Mo; 0,08–0,20 % N, а также иногда Mn, Cu, Ti, Si, Al, W и другие элементы. Фазовый состав АФС может быть определен с учетом химического состава, выражаемого через Cr- и Ni-эквиваленты, по диаграмме Шеффлера (см. рис. 4.14). Структура этих сталей представляет собой равномерно чередующиеся зерна аустенита и феррита. Обычно коли-

чество каждой структурной составляющей примерно равно и составляет 40–60 %.

Легирующие элементы влияют на соотношение фаз, а их содержание в фазах может отличаться от средней концентрации в стали на несколько процентов. Аустенитная фаза обычно имеет повышенное содержание аустенитообразующих элементов, а ферритная — ферритообразующих.

При нагреве в интервалах 450–500 °С и 650–800 °С, в ферритной составляющей идут процессы, характерные для ферритных сталей, приводящие к появлению хрупкости 475 °С и выделению интерметаллидной σ -фазы типа FeCr. В аустенитной составляющей при 650–800 °С могут выделяться карбиды хрома. Эти структурные изменения снижают пластичность и ударную вязкость, но в сталях, стабилизированных титаном или ниобием, и в сталях с очень низким содержанием углерода такие процессы протекают медленно и не затрудняют технологические операции, связанные с нагревом. Предельная рабочая температура сталей данного класса 350 °С. Оптимальная термообработка сталей — закалка от 1000–1100 °С в воде.

АФС имеют ряд преимуществ по сравнению с аустенитными: повышенная прочность и более высокая стойкость к КРН. Максимальная прочность достигается при 50–60 % δ -феррита. У этих сталей при комнатной температуре $\sigma_{0,2} = 450...550$ МПа; $\sigma_B = 600...700$ МПа, $\delta = 30$ % и $\varphi = 50$ %, т. е. прочность их в 1,5–2,0 раза выше аустенитных и ферритных сталей при сохранении достаточно высокой пластичности.

Основные марки АФС, используемых в нашей стране, — это 08X22H6T, 08X21H6M2T, 08X18Г8H2T.

В кислотах (см. рис. 6.6) наиболее высокая коррозионная стойкость сталей 08X22H6T и 08X21H6M2T наблюдается в растворах HNO_3 , где она близка к сталям 08X18H10T и 08X17H13M2T. АФС достаточно стойки в широком интервале температур и концентраций фосфорной и уксусной кислоты, а также в нитратных, сульфатных, сульфитных и щелочных растворах. Во многих средах химических производств стали 08X22H6T и 08X21H6M2T не отличаются по стойкости от 12X18H10T и 10X17H13M2T. Например, при изучении коррозионной стойкости ряда сталей в средах производства ацетилцеллюлозы и регенерации уксусной кислоты установлено, что в уксусном альдегиде CH_3COH до 30 °С стали 08X22H6T и 08X21H6M2T имеют высокую стойкость

(скорость коррозии не более 0,0004 мм/г.). В ледяной уксусной кислоте (99,5–99,8%-й) CH_3COOH при 20–30 °С сталь 08X22H6T подвержена общей коррозии; стали с молибденом, в т.ч. 08X21H6M2T, так же как аустенитные 10X17H13M2(M3)T, стойки в этих условиях ($K \leq 0,001$ мм/г.). При 100 °С у стали 08X21H6M2T скорость коррозии $K = 0,05$ мм/г. В концентрированной 90–95%-й CH_3COOH при 30 °С стали 08X22H6T и 08X21H6M2T показывают высокую коррозионную стойкость.

При производстве нитрофоски возможна замена высоколегированной стали 06XH28МДТ, из которой изготавливают реакторы, пульпопроводы, газовый трубопровод, экономнолегированными сталями 08X21H6M2T и 08X22H6T для технологических сред: 1 % H_2SiF_6 , 5–15 % HNO_3 , 0,1–1,0 % HF и 5–15 % H_3PO_4 при 20–80 °С.

Процесс безнитрозной переработки SO_2 при производстве H_2SO_4 позволяет повысить степень утилизации SO_2 в H_2SO_4 до 99,9 %, т.е. практически ликвидировать выброс SO_2 в атмосферу, снизить в 3–5 раз существующие потери оксидов азота. При переработке SO_2 образуются разбавленные смеси H_2SO_4 и HNO_3 при температуре не выше 55 °С, скорость коррозии сталей в которых очень высокая. Исследование влияния HNO_3 на электрохимическую коррозию сталей в смесях 10–50 % H_2SO_4 и 1–5 % HNO_3 показало (табл. 7.1), что, при достижении определенной концентрации HNO_3 , потенциал двухфазных сталей смещается в положительную сторону, происходит пассивация сталей и скорость коррозии их резко уменьшается. По скорости коррозии АФС не уступают высоколегированным аустенитным с большим содержанием никеля.

Таблица 7.1

Скорость коррозии КСС в смеси H_2SO_4 и HNO_3 [7]

Сталь	T, °C	S, мм/г. при соотношении % H_2SO_4 / % HNO_3					
		10/1	10/5	30/1	30/5	50/1	50/5
06XH28МДТ	22	0,20	0,003	0,001	0,001	0,004	0,001
	55	0,01	0,005	0,006	0,006	0,003	0,002
08X22M6T	22	32,00	0,003	0,004	0,003	0,004	0,001
	55	0,30	0,009	0,010	0,020	0,009	0,020
12X18H10T	22	2,10	0,004	0,002	0,001	0,002	0,001
	55	0,30	0,009	0,010	0,010	0,008	0,020
08X21H6M2T	22	3,00	0,002	0,002	0,001	0,004	0,001
	55	0,30	0,009	0,010	0,008	0,002	0,008

Исследовано коррозионное и электрохимическое поведение сталей 08X22Н6Т и 08X21Н6М2Т в технологической среде производства NaOH (растворы NaOH и NaClO₃).

На поляризационных кривых сталей разных классов: ферритная 15X28, аустенитная 08X18Н10Т и АФС 08X22Н6Т — в NaOH (420 г/л) при 110 °С (рис. 7.2) выявлены области: активная, пассивная, перепассивации, вторичной пассивности и выделения кислорода. В активной области для АФС наблюдается двойная петля, связанная (как видно из сопоставления с поведением Fe, Cr, Ni — рис. 7.2, б) с растворением и пассивацией ферритной (первый максимум) и аустенитной (второй) фаз в сплавах. Максимум тока в области перепассивации соответствует преимущественному растворению фазы, богатой хромом — феррита. Наименьший ток пассивной области наблюдается у ферритной стали 15X28 (рис. 7.2, а).

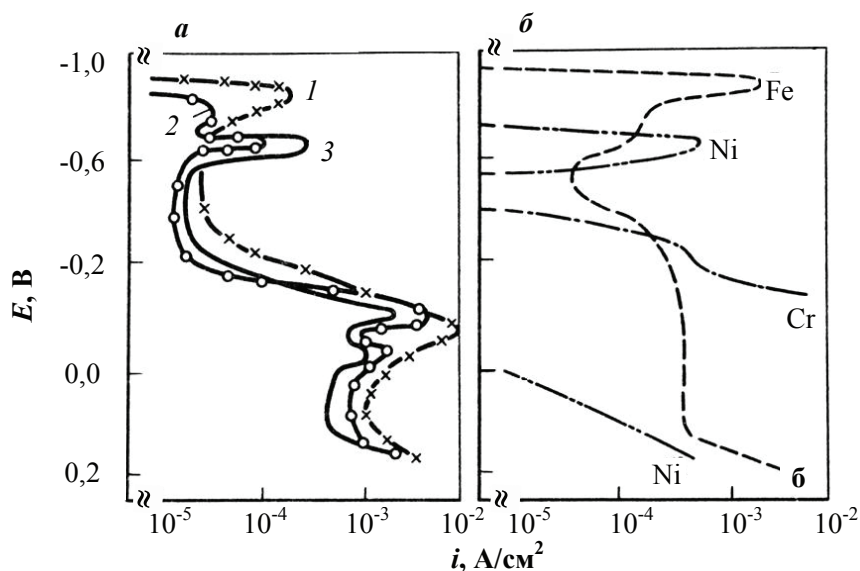


Рис. 7.2. Потенциодинамические анодные кривые (3,6 В/ч) в растворе NaOH (420 г/л) при 110 °С:

а — сталей 08X18Н10Т (1), 08X22Н6Т (2), 15X28 (3); б — чистых металлов [7]

Результаты производственных испытаний в наиболее агрессивных условиях — в аппарате окончательной упарки щелочи (рис. 7.3) — подтвердили данные лабораторных исследований. Наименьшая скорость

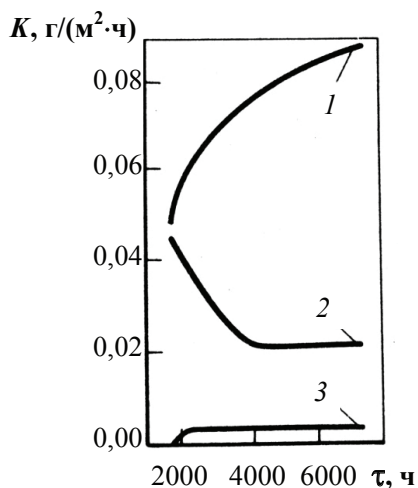


Рис. 7.3. Зависимость скорости коррозии КСС 12X18H10Т (1), 08X22H6Т (2), 15X25Т (3) от времени в условиях работы аппарата окончательного упаривания растворов NaOH [7]

коррозии у Φ -стали 15X25Т. У АФС 08X22H6Т она со временем снижается и после 4000 ч устанавливается на уровне $S = 0,02$ г/(м²·ч), у стали 12X18H10Т выше, чем у 08X22H6Т, и возрастает со временем.

Сталь 08X22H6Т можно использовать вместо 12X18H10Т для сварных конструкций выпарных аппаратов производства каустической соды.

Сталь 08X18Г8Н2Т стойка в окислительных средах — HNO_3 , NH_4NO_3 и др.; в 58%-й HNO_3 до 80°C ее скорость коррозии составляет не более 0,2 мм/г, сталь стойка в 50%-й

CH_3COOH и 40%-й H_3PO_4 до 80°C . Устойчива она и в растворах солей с окислительными свойствами — растворах NaOH (200–250 г/л) при температуре не более 55°C . В растворах H_2SO_4 и средах, содержащих Cl^- (15%-я HNO_3 + 2 г/л Cl^-), ее КС ниже, чем у 08X22H6Т и 12X18H10Т. Кроме того, она хорошо сваривается, при этом коррозионная стойкость сварного шва и основного металла почти одинакова, что позволяет использовать сварные соединения стали в указанных агрессивных средах.

В настоящее время освоено изготовление многих видов химического оборудования из сталей 08X22H6Т и 08X21H6M2Т (емкостные, сушильные и колонные аппараты, фильтры, смесители, теплообменное оборудование). Из стали 08X18Г8Н2Т изготавливают реакторы и емкости для химической промышленности. Есть опыт эксплуатации оборудования из этих сталей на химических комбинатах.

Зарубежные стали этого класса также широко применяются на практике, например, сталь Cr25Ni5Mo2N (Япония) с не более чем 0,03 % С, 0,1–0,2 % N, а также с добавками 1 % Cu устойчива к ПК. Ее $E_{\text{ПТ}}$ значительно выше, чем у сталей Cr18Ni10 и Cr18Ni12Mo2,5. Она более стойка по сравнению с ними к КРН в кипящем 42%-м MgCl_2 . В H_3PO_4 сталь

Cr25Ni5Mo2N более стойка к ПК и КРН, чем сплав Ni30Cr20CuMo3. Высокие прочность и КС определяют ее применение для сепараторов и частей насосов высокого давления. Из этой стали изготавливают теплообменники, в которых охлаждающей средой являются промышленные, подземные или речные воды с ионами Cl^- , т. к. аустенитная сталь типа 18Cr18Ni10 в этих условиях подвергается КРН.

Из АФС сталь Ferralium255, %: 25 Cr; 6 Ni; 3 Mo; 1,8 Cu; 0,17 N; 0,02 C — наиболее стойка к общей и локальной коррозии. Она имеет высокую коррозионную стойкость в H_3PO_4 и H_2SO_4 . По стойкости к ПК эта сталь превосходит аустенитную сталь 316 (17 Cr; 12 Ni; 2,5 Mo). Кроме того, сталь Ferralium255 устойчива к кавитационной эрозии. Она применяется в целлюлозно-бумажной промышленности и во многих других отраслях для изготовления насосов и других установок, работающих в морской воде.

7.2. Аустенитно-мартенситные стали

Потребности новых отраслей современной техники в коррозионно-стойких сталях повышенной прочности и технологичности привели к разработке сталей аустенитно-мартенситного (переходного) класса. Структура этих сталей после закалки представляет собой метастабильный аустенит, который может претерпевать мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha_{\text{M}}$ -превращение в результате обработки холодом или пластической деформации ниже $M_{\text{д}}$. Свойства сталей определяются из соотношения количества аустенита и мартенсита в структуре. Изменения прочностных свойств в зависимости от содержания легирующих элементов в сталях мартенситного (I), переходного (II) и аустенитного (III) классов приведены на рис. 7.4.

Температура M_{H} в этих сталях должна лежать ниже комнатной, но не настолько низко, чтобы сталь была стабильной при обработке холодом. В аустенитно-мартенситных сталях (АМС) может образовываться некоторое количество δ -феррита, однако его присутствие в структуре ограничивают из-за возможного охрупчивания сталей и снижения уровня прочности.

Состав сталей данного типа приходится строго контролировать для поддержания сбалансированного содержания феррито- и аустенито-образующих элементов и заданной температуры мартенситного превращения. Накопленный экспериментальный материал позволяет ориентировочно оценить действие различных легирующих элементов

на содержание δ -феррита и положение точки M_H в сталях этого типа, что позволяет рассчитать состав стали.

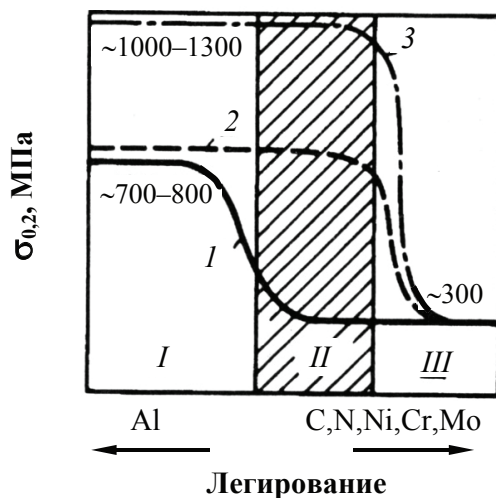


Рис. 7.4. Изменение предела текучести и структурного класса КСС в зависимости от легирования после различной обработки [13]

В табл. 7.2 показано влияние легирующих элементов на количество δ -феррита и положение мартенситной точки сталей переходного класса (Ф. Б. Пикеринг).

Таблица 7.2

Влияние легирующих элементов на содержание в стали δ -феррита и M_H в аустенитно-мартенситных сталях [11]

Параметры состава АМС*	Легирующий элемент											
	N	C	Ni	Co	Cu	Mn	W	Si	Mo	Cr	V	Al
Содержание δ , %	–200	–180	–10	–6	–3	–1	+8	+8	+11	+15	+19	+38
Температура M_H , °C	–450	–450	–20	+10	–35	–30	–36	–50	–45	–20	–46	+53

* Определяют изменение параметров состава АМС на 1 % легирующего элемента.

Дополнительное упрочнение таких сталей может быть получено в результате дисперсионного твердения мартенсита при температурах 400–500 °C. Для этого в стали вводят такие элементы, как Al, Cu, Ti. В этом случае в сталях возможно выделение интерметаллидной

фазы NiAl, когерентной ОЦК-матрице, и NiTi или Ni(Al,Ti), также имеющих ОЦК-структуру; при введении меди образуются выделения, очень богатые медью (предположительно твердый раствор железа и никеля в меди).

В процессе отпуска в сталях выделяются карбонитриды молибдена и ванадия, что также повышает прочность. Однако в результате старения резко снижается пластичность, поэтому при легировании сталей стремятся к максимальному выигрышу в прочности при заданной пластичности.

Экспериментально установлено, что оптимальное сочетание прочности и пластичности обеспечивает легирование молибденом и алюминием, что объясняет наиболее широкое распространение сталей соответствующих композиций.

7.3. Дисперсионно-твердеющие стали

Наряду с АМС 07X16H6, 09X15H8Ю, 08X17H5M3, к дисперсионно-твердеющим сталям (ДТС) относится аустенитная сталь 04XH40МДТЮ состава, %: 0,04 С, 14–17 Cr, 39–42 Ni, 2,5–3,2 Ti, 0,7–1,2 Al, 4,5–6 Mo, 2,7–3,3 Cu, — а также АФС 04X25H5M2. Высокой прочности КСС можно достичь путем образования мартенсита и его последующего старения дисперсионного твердения γ -твердого раствора, введения легирующих элементов, способных повысить твердость основы (Ti, Al).

В АМС закалка не приводит к превращению всего аустенита в мартенсит $\gamma \rightarrow \alpha_M$. Его можно вызвать тремя способами: 1) обработкой холодом до $T < M_H$; 2) пластической деформацией при $T < M_{д5}$ (температуры начала мартенситного превращения при 5%-й пластической деформации); 3) нагревом в интервале наиболее интенсивного выделения легированных карбидов из аустенита (700–750 °С), вследствие чего происходит его обеднение и уменьшение стабильности с образованием мартенсита. После соответствующей обработки, для образования 70–90 % α_M , дальнейшее повышение прочности достигается в результате старения мартенсита.

Повышение прочности высоколегированного аустенитного сплава 04XH40МДТЮ достигается старением при 600–800 °С с выделением γ' -фазы $Ni_3(Ti, Al)$.

Есть еще один способ повышения прочности нержавеющей сталей, который может найти практическое применение, — это легирование

азотом в количествах, превышающих нормальный предел его растворимости в расплаве. Так, при введении в сталь 04X25H5M20,5–1,0 % N, предел текучести $\sigma_{0,2}$ возрастает от 650 до 800–900 МПа.

Высокопрочные АМС, как правило, содержат меньше никеля, чем аустенитные, а в некоторые из них вводится 1–2 % Al. Их коррозионная стойкость зависит от температуры старения. Например, 1 ч старение стали 09X15H8Ю при температуре 350–400 °С не вызывает изменения скорости коррозии, а при температурах старения 475–550 °С происходит резкое ее повышение и усиление МКК из-за выпадения карбидов. Далее, при повышении температуры отпуска до 600–650 °С из-за обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения и коагуляции карбидов, скорость коррозии резко снижается вследствие выравнивания концентрации хрома по телу зерна. Однако сталь при этом имеет низкую прочность.

Коррозионная стойкость стали 09X15H8Ю несколько ниже, чем у стали 08X18H9Т (табл. 7.3), но выше, чем сталей 14X17H2 и 20X13, близких к ней по механическим свойствам. Холодная пластическая деформация стали 09X15H8Ю ($\epsilon = 60\%$) как без последующего старения, так и при нагревах, не вызывающих диффузионных процессов и выделения карбидов хрома, не снижает ее коррозионной стойкости.

Таблица 7.3

Механические свойства и скорость коррозии КСС в 65%-й (числитель) и 30%-й (знаменатель) HNO_3 при $T_{\text{кип}}$ [7]

Сталь	Класс стали	Режим термообработки*	$\sigma_{\text{в}}$, ГПа	$\sigma_{0,2}$, ГПа	δ , %	K , мм/г.
09X15 H8Ю	А-М	Н (950)+ОХ (–70)+С (350–400)	1,28	0,90	12,0	1,10/0,15
1X18 H9Т	А	Н (1050)	0,52	0,28	10,0	0,70/0,03
X17H2	А-Ф	Н (950–1040)+С (250–300)	1,23	1,08	7,4	2,46***/0,52
20X13	М-Ф	Н (1050)+С (500)**	1,25	0,95	7,0	8,0/1,7

* Н — нормализация; ОХ — обработка холодом; С — старение (температура ТО, °С).

** Режим, обеспечивающий прочностные свойства стали 20X13, близкие к свойствам стали 09X15H8Ю.

*** Коррозионная стойкость в 59%-й HNO_3 .

Для хирургического инструмента разработаны стали X13H6M2ДТЮ и X13H6M10K5Ю. Термообработка — закалка от 1050 °С в воде и 2 ч старения при 500 °С. Стали хорошо штампуются, подходят для производства проволоки, имеют высокую твердость (HRC 42–55) и коррозионную стойкость в моющих и стерилизующих медицинских средах.

Легированная молибденом и медью с повышенным содержанием никеля сталь 04ХН40МДТЮ содержит, %: $\leq 0,04$ С; $\leq 0,80$ Мп; 14,0–17,0 Cr; 39,0–42,0 Ni; 2,5–3,2 Ti; 0,7–1,2 Al; 4,5–6,0 Мо; 2,7–3,3 Cu; $\leq 0,02$ S; $\leq 0,035$ Р. После горячей деформации и 5 ч старения при 650 °С с охлаждением на воздухе она обладает высокими прочностными свойствами ($\sigma_B = 1200$ МПа, $\sigma_{0,2} = 900$ МПа) с сохранением достаточной пластичности и вязкости ($\delta = 10$ %, $a_n \leq 40$ Дж/см²). Сталь стойка в H₂SO₄: в 20- и 50%-й H₂SO₄ при 50 и 80 °С ее скорость коррозии $K < 0,1$ г/(м²·ч). В пассивном состоянии при анодной поляризации в тех же условиях она уступает сплаву 06ХН28МДТ с большим содержанием хрома и меньшим никеля. Применяется для изготовления химической аппаратуры, подвергающейся действию агрессивных сред и механических напряжений, а также для изготовления мембран, сильфонов, пружин.

Ряд деталей химических аппаратов, например корпусные детали роторов центробежных сепараторов, работающие в агрессивных средах, следует изготавливать из сталей, сочетающих высокую коррозионную стойкость и прочность. Использувавшиеся для этого стали 09Х15Н8Ю и 07Х16Н6 устойчивы только в средах, не содержащих хлор-ионы, например, при очистке масел, сточных вод. Изготовленные из них сепараторы в этих условиях успешно работают. Однако в присутствии хлор-ионов, даже менее 100 мг/л, стали подвергаются ПК, ЩК и КРН. В связи с этим была разработана АФС 04Х25Н5М2 повышенной прочности ($\sigma_B = 6,5$ ГПа, $\sigma_{0,2} = 0,5$ ГПа, $a_n = 200$ Дж/см², $\delta = 20$ %, $\varphi = 60$ %), стойкая к этим видам разрушения.

В процессе исследования сталей 08Х17Н5М3, 07Х16Н6, 09Х15Н8Ю, 06ХН40МДТЮ и 04Х25Н5М2 [7] первые три стали подвергали закалке от 1050 °С, 2 ч обработки холодом (при –70 °С) и 2 ч старения при 350 °С; сталь 06ХН40МДТЮ — закалке от 1050 °С и 5 ч старения при 630 °С; сталь 04Х25Н5М2 — закалке от 1000 или 1100 °С и 6 ч старения при 400 или 500 °С. Испытания на склонность к КРН проводили потенциодинамическим методом в 42%-м MgCl₂ при 154 °С, к ПК — в 0,5 Н FeCl₃ и 5 Н NaCl + K₃[Fe(CN)₆] и 0,1 Н NaCl. Только стали 04Х25Н5М2 и 06ХН40МДТЮ оказались стойки к КРН (трещины не выявлены ни после 1000, ни после 5000 ч испытания). На прочих сталях трещины возникали через 18–30 ч. Сталь 04Х25Н5М2 оказалась стойкой к общей и локальной коррозии в средах производств медицинских препаратов и пригодна для сепараторов. После закал-

ки от 1000 и старения при 400 °С она стойка к ПК, но при закалке от 1100 и отпуске при 500 °С ее питтингостойкость снизилась. Сталь 06ХН40МДТЮ также оказалась стойкой к ПК в отличие от остальных сталей.

Глава 8. Катодно-модифицированные КСС

Использование катодного модифицирования КС-сталей путем введения небольших добавок благородных металлов для повышения пассивируемости и коррозионной стойкости было предложено давно. Впоследствии этот метод был всесторонне развит и применен для ряда легкопассивирующихся металлов и сплавов (титан, нержавеющая сталь, хром) как в нашей стране, так и за рубежом. В качестве катодных присадок были исследованы электрохимически положительные металлы с низким перенапряжением водорода — Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Os, Au.

Положительный эффект катодного модифицирования тем значительнее, чем выше содержание хрома. Влияние модифицирования 0,2 % Pd на самопассивацию сплавов Fe—Cr показано на рис. 8.1. Зависимость времени самопассивации и коррозионных потерь (за время самопассивации) в растворах H₂SO₄ и HCl от содержания хрома в этих сплавах показывает, что оптимальные пассивационные характеристики и минимальные коррозионные потери при переходе в пассивное состояние характерны для сплава Fe — 40 % Cr. После установления пассивного состояния все сплавы с 25–100 % Cr, модифицированные 0,2 Pd, были стойки. Сплавы без палладия находились в активном состоянии и растворялись с большой скоростью.

Скорости коррозии в 40%-й H₂SO₄ при 100 °С сплавов Fe—Cr, модифицированных и не модифицированных Pd, и некоторых кислотостойких сплавов следующие, мм/г.: Fe—25Cr и Fe—40Cr (без Pd) ~10 000; Cr23Ni28Mo3Cu3—3; хастелой А и В — 0,2; хастелой С — 3,0; Ti30Mo — 0,18; Fe—40Cr—0,2Pd — 0,05. Эти данные свидетельствуют об эффективности катодного легирования в системе Fe—Cr, а также о том, что экспериментальный сплав Fe—40Cr—0,2Pd заметно более стоек в данных условиях, чем ряд известных кислотостойких сплавов.

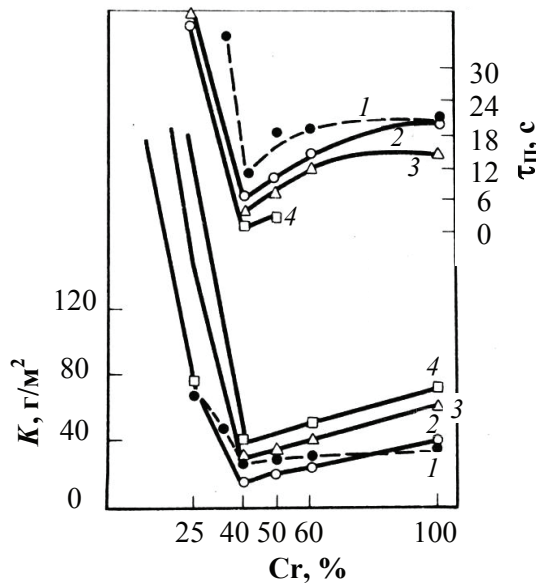


Рис. 8.1. Зависимость времени самопассивации τ_p и коррозионных потерь K сплава Fe—Cr—0,2Pd от содержания Cr в 1 % HCl (1), 10 (2), 20 (3) и 40 % H_2SO_4 (4) при 100 °С [7]

Пассивационные характеристики и коррозионная стойкость аустенитно-ферритной стали типа Cr18Mn8Ni2 (08X18Г8Н2Т) значительно улучшаются при легировании ее 0,2% Pd (рис. 8.2), и она становится более стойкой в этих условиях даже по сравнению с 08X18Н10Т.

Были изучены [7] стали 05X25Н6М3АГ2 с обычным (0,03%) и высоким (0,8%) содержанием азота и легированные дополнительно палладием — 05X25Н6М3АГ2—0,2Pd. Высокоазотистые стали имели практически аустенитную структуру (7% Φ), а стали без азота — аустенитно-ферритную (40% Φ). Последние из них показали низкую коррозионную стойкость в растворах HCl.

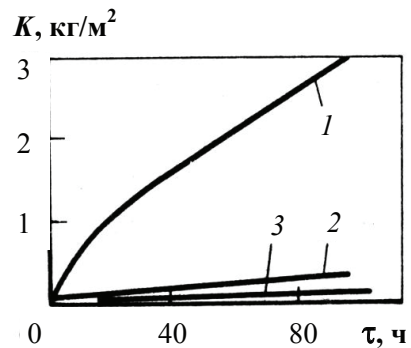


Рис. 8.2. Влияние катодного модифицирования 0,2 Pd (кривая 3) на коррозионные потери K сталей Cr18Mn8Ni2 (1) и Cr18Ni10 (2) в 20%-м H_2SO_4 при 20 °С [7]

Высокоазотистая сталь с палладием в этих условиях легко пассивировалась, и скорость коррозии ее снижалась в 15 раз по сравнению со сталью без палладия. В то же время стали с низким содержанием азота как без палладия, так и с палладием находились в активном состоянии и интенсивно корродировали. Отсутствие самопассивации безазотистой стали даже с палладием можно объяснить гетерогенностью структуры стали. При аустенитно-ферритной структуре содержание легирующих элементов в фазах отличается на несколько процентов. Аустенит обогащен никелем и обеднен хромом и молибденом. Это приводит к затруднению пассивации аустенитной фазы, в то время как потенциалы полной пассивации стали более положительные, что не позволяет сместить $E_{\text{кор}}$ стали в пассивную область за счет катодного процесса выделения водорода на палладии.

Пассивация сталей с азотом, имеющим более однородную структуру с более равномерным распределением легирующих элементов, была эффективнее, что обеспечило этим сталям как без палладия, так и с палладием высокую стойкость к ПК, в то время как стали с палладием, но без азота были подвержены ПК.

Модифицирование высокохромистых сталей на основе Cr25 и Cr25Mo2, высокочистых по примесям внедрения ($C + N = 0,01...0,02\%$), 0,3 % Pd значительно повысило их пассивируемость и коррозионную стойкость в 30–40 % H_2SO_4 при 80 и 100 °C (рис. 8.3, а), а с 2 % Mo — и в горячих 1,5–2 % растворах HCl (рис. 8.3, б). По-видимому, небольшие (0,2–0,3 %) присадки катодного компонента — палладия или рутения — благоприятствуют самопассивации высокохромистых сталей в неокислительных кислотах более эффективно, т. к. полностью растворены в феррите и не вызывают образования γ -фазы, по сравнению с легированием 2–4 % Ni, понижающим их растворимость, что является причиной склонности стали к КРН. Сравнение катодных присадок (Pd, Pt, Ir, Ru, Os, Rh) показало [7], что катодная добавка 0,2–0,3 % Ru более благоприятна, чем 0,2 % Pd. Добавки рутения и палладия не вызывают склонности к КРН в кипящем растворе $MgCl_2$, но стали с палладием подвержены ПК в растворах хлоридов.

Разное влияние палладия и рутения на электрохимическую коррозию отмечено там же для стали 02X25ТБ, легированной 2 % Pd или 2 % Ru в 5–50 % H_2SO_4 и в 1–5 % HCl. Сталь с палладием или рутением самопассивируется даже в 50%-й H_2SO_4 при 100 °C. На стадии активного растворения, до начала самопассивации, сталь с рутением имеет значительно меньшие коррозионные потери, чем с палладием.

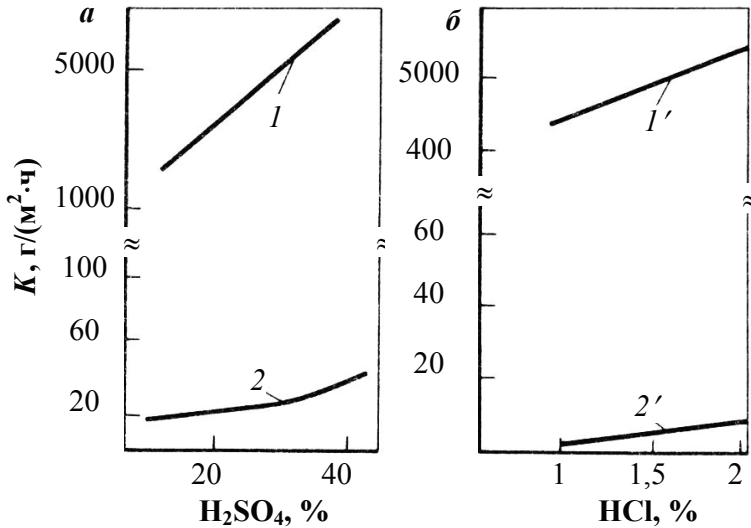


Рис. 8.3. Скорость коррозии K высокочистых сталей ($\text{C}+\text{N} = 0,01 \dots 0,02 \%$) Cr25 (1) и Cr25Pd0,3 (2) в H_2SO_4 (а) и Cr25Mo2 (1') и Cr25Mo2Pd0,3 (2') в HCl (б) при 100°C [7]

Способность к самопассивации катодно-модифицированных сплавов сохраняется и в разбавленной HCl , причем сталь с рутением пассивируется в большем диапазоне концентраций и температур (рис. 8.4, а), где выше линий 1 и 2 — области активного, а ниже — пассивного состояний сталей с палладием (1) и рутением (2). Пассивное состояние стали с рутением более стабильно, т. к. область устойчивости для этой стали гораздо шире, чем для стали с палладием.

При сопоставлении поляризационных кривых (рис. 8.4, б) сталей с рутением и палладием в 3%-й HCl отмечено, что рутений снижает перенапряжение катодного выделения водорода в большей степени, чем палладия. Анодные кривые также существенно отличаются. Рутений снижает скорость анодного растворения сталей в H_2SO_4 и HCl , а палладий увеличивает, и, кроме того, рутений увеличивает стойкость стали к ПК. Более высокая эффективность рутения в качестве легирующей добавки по сравнению с палладием обусловлена не только значительным увеличением скорости катодного выделения H_2 , но и снижением скорости анодного растворения. Ru-торможение анодного растворения стали связано с тем, что он входит в состав оксидных и гидроксидных слоев на поверхности стали и повышает их устойчивость. Уве-

личение скорости катодного процесса выделения H_2 обусловлено тем, что рутений при растворении пассивной пленки накапливается на поверхности сплава и снижает перенапряжение реакции выделения H_2 .

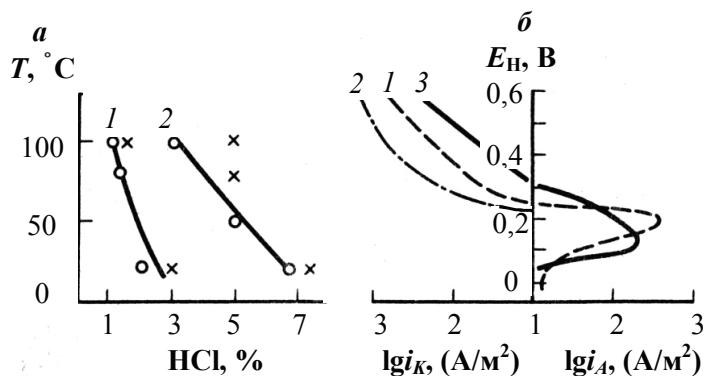


Рис. 8.4. Границы самопассивации в зависимости от температуры и концентрации HCl (а) и потенциодинамические кривые (3,6 В/ч) (б) сталей 01X25T2Pd (1), 01X25T2Ru (2) и 01X25T (3) в 3%-й HCl при 20 $^{\circ}C$ [7]

Медь и никель — менее эффективные катодные присадки, чем палладий или рутений, но в некоторых условиях они могут способствовать пассивации высокохромистых сталей. Так, в области потенциалов активного растворения в H_2SO_4 стали 02X25ТБ с 2 % Cu или Ni эти добавки могут накапливаться на поверхности стали и на них может протекать процесс катодного выделения H_2 . В 5–20 % H_2SO_4 более быстрая пассивация этих сталей наблюдалась [7] в горячей кислоте (при 100 $^{\circ}C$), тогда как в холодной (при 20 $^{\circ}C$) сталь длительное время оставалась в активном состоянии. Это связано с тем, что в горячей кислоте, за счет более быстрого старта коррозии, идет более интенсивное накопление катодного компонента и, следовательно, более быстрое достижение самопассивации стали. Повышение эффективности катодного компонента может быть вызвано не только увеличением поверхности катода, но и снижением водородного перенапряжения с повышением температуры. Все это может ускорить самопассивацию высокохромистой стали с 2 % Cr или Ni и даже уменьшить коррозионные потери при более высокой температуре в начальные периоды испытаний.

Катодно-модифицированные высокочистые (по C + N) Cr-стали являются стойким к разным видам местной коррозии материалом для

конструкций химической, нефтехимической и других отраслей промышленности, контактирующих с морской водой и кислыми хлоридными растворами.

Сравним стоимости конструкционных сплавов с повышенной коррозионной стойкостью со стоимостью наиболее широко применяемой стали типа Cr18Ni8, приняв ее за 1: Cr18Ni8 ($\sim 0,08 \text{ C}$) — 1; Cu10Ni — 1,1; Cr18Mo2 с ($\text{C} + \text{N}$) $\leq 0,02$ — 1,4; Cr18Ni12Mo2,5 ($\sim 0,06 \text{ C}$) — 1,5; Cr26Mo1 с ($\text{C} + \text{N}$) $\leq 0,02$ — 2,4; Cr29Mo4 с ($\text{C} + \text{N}$) $\leq 0,02$ — 2,9; Ti — 3,1; Ni15Cr7 (инконель 600) — 3,5; Cr20Ni33Mo2,5Cu3 (0,6 Nb и 0,06 C) («Карпентер») — 3,9; Cr18Mo2 [0,25Ru и ($\text{C} + \text{N}$) $< 0,02$] $\sim 4,4$; Ni22Cr20Fe6,5Mo5Cu (хастелой) — 4,5; Cr29Mo4 [0,2Ru и ($\text{C} + \text{N}$) $< 0,02$] $\sim 5,8$; Ti–0,25Pd — 6,2; Ni16Cr16Mo6Fe4W (хастелой C) — 8,2. Доведение примесей внедрения ($\text{C} + \text{N}$) до 0,02 % и менее несколько удорожает сталь, но не выше, чем высоколегированных Cr–Ni-сталей 06ХН28МДТ (ЭИ-943) или «Карпентер». Очевидно, что с усовершенствованием технологии очистки хромистых сталей от примесей внедрения и с увеличением объема их выпуска надо ожидать заметного снижения их стоимости. Катодное модифицирование 0,25 % Pd титана и высокочистых Cr-сталей заметно повышает их стоимость, но они не дороже, чем чисто Ni–Cr–Mo-сплавы типа хастелой С. Однако, когда коррозионная стойкость дорогостоящей аппаратуры из специальных сплавов (высокочистых ферритных сталей, Ti или катодно-модифицированных сплавов) намного превышает стойкость подобных аппаратов из обычных нержавеющей сталей, применение дорогих материалов экономически вполне оправдано.

Глава 9. Железоникелевые и никелевые сплавы

Использование Fe–Ni- и Ni-сплавов обусловлено их особыми физическими свойствами: немагнитностью (сплавов с 35, 50 и 80 % Ni) и очень низким ТКЛР (сплавов типа инвар с 36–50 % Ni). Обычно они используются не как КС-сплавы.

При легировании железа никелем, коррозионная стойкость сплавов возрастает с увеличением содержания никеля. Эти сплавы более устойчивы, чем углеродистые стали, в атмосферных условиях, в морской воде, а также в растворах солей, кислот, щелочей. Например, при

циклическом погружении в 5%-й NaCl, скорость коррозии сплавов Fe—37Ni и Fe—80Ni в 15—18 раз ниже, чем у железа. В 5—20 % H₂SO₄ при 60 и 80 °С с увеличением содержания никеля наблюдается значительное снижение скорости коррозии (особенно резкое при 27 % Ni).

В щелочах КС сплавов, Fe—Ni возрастает с увеличением содержания никеля и становится очень высокой в сплавах с 30 % Ni и более. Сплавы с 50—80 % Ni отличаются достаточно высокой КС и в HF. Fe—Ni-сплавы в качестве коррозионно-стойких применяются главным образом в виде аустенитных Ni-чугунов.

При изготовлении химической аппаратуры, особенно для работы в серной и соляной кислотах, необходимо применять сплавы более высокой коррозионной стойкости, чем аустенитные стали. Для этих целей используют сплавы на железоникелевой основе, например 04ХН40МДТЮ, и сплавы на никельмолибденовой основе — Н70МФ, на хромоникелевой основе — ХН58В и хромоникель-молибденовой основе — ХН65МВ, ХН60МБ.

Структура сплава 04ХН40МДТЮ после закалки — аустенит с включениями карбонитридов титана. После старения, в сплаве наблюдается до 14 % интерметаллидной γ' -фазы типа Ni₃(Al, Ti), что сопровождается значительным упрочнением. Сплавы этого типа могут работать в контакте с агрессивными средами (например, растворы сернистой и фосфорной кислот) при наличии значительных механических напряжений.

Для наиболее агрессивных сред используют КС-никелевые сплавы трех основных систем легирования: Ni—Mo; Ni—Cr и Ni—Cr—Mo.

Ni—Mo- и Ni—Cr—Mo-сплавы (хастеллой) — это сложные системы с 30 % Mo, до 23 % Cr, до 29 % Fe, до 0,15 % С. Некоторые марки этой группы сплавов легируют вольфрамом (около 5 %), кремнием (до 10 %), кобальтом (до 2,5 %), а также медью, ванадием, танталом, ниобием и другими элементами. Высокий уровень механических свойств может быть достигнут за счет холодной пластической деформации. Для этих сплавов характерна повышенная стойкость в соляной, серной, фосфорной, уксусной, муравьиной кислотах, в средах, содержащих ионы хлора, фтора, во многих органических средах и др. Применяются главным образом для изготовления химической аппаратуры; некоторые марки сплава используются как жаропрочные материалы.

Ni—Mo-сплавы: Н65М, Н70МФВ, Hastelloy В-2, Nimofer S 6928 — имеют исключительно высокую стойкость в средах неокислительно-

го характера: соляной, фосфорной, серной кислотах, влажном хлористом водороде, органических кислотах при повышенных температурах.

Сплав Н70МФВ после оптимальной термической обработки (закалка от 1070 °С в воде) имеет в структуре твердый раствор на основе никеля и первичные карбиды. При нагреве в интервале температур 600–800 °С, на границах зерен выделяются тугоплавкие карбиды типа M_2C , включающие молибден, вольфрам, ванадий. В интервале температур 700–800 °С этот процесс сопровождается выделением упорядоченных интерметаллидных фаз Ni_4Mo при 700 °С и Ni_3Mo при 800 °С и ростом твердости.

Ni–Cr–Mo-сплавы: ХН63МБ, ХН65МВУ, ХН56МД, Hastelloy C-276, Hastelloy C-22, Nicrofer 5923 hMo — обладают высокой коррозионной стойкостью в средах окислительного и восстановительного характера, в органических кислотах, загрязненных ионами хлора и фтора, и других агрессивных средах.

Ni–Cr-сплавы: ХН58В, Nicrofer 6030 — имеют высокую стойкость в растворах азотной кислоты в присутствии ионов F^- при высоких температурах.

Сплавы ХН58, ХН65МВ после закалки от оптимальных температур состоят из твердого раствора на основе никеля с первичными карбидами типа Me_6C . При нагреве в интервале 800–1000 °С в них могут выделяться карбиды и интерметаллиды [$Me_{23}C_6$, μ -фаза типа $(Ni,Cr)_7(Mo,W)_6$], что отрицательно сказывается на их коррозионных свойствах. Эти сплавы предназначены для изготовления емкостей и трубопроводов в химическом машиностроении, для работы при повышенных температурах, в средах высокой агрессивности: растворах соляной, серной, уксусной кислот, хлора и др.

Холодная деформация любой КСС обычно оказывает незначительное влияние на стойкость к общей коррозии, если при обработке не достигается температура, достаточная для протекания диффузионных процессов. Фазовые изменения, вызываемые холодной обработкой метастабильных аустенитных сплавов, не сопровождаются существенным изменением общей коррозионной стойкости. Однако если аналогичный сплав, содержащий смесь аустенита и мартенсита, кратковременно нагревать при 600 °С, то возникает разница в химическом составе двух фаз и образуются гальванические пары, ускоряющие коррозию. Так, закаленная аустенитная сталь типа Cr18Ni8 имеет примерно такую же коррозионную стойкость, как закаленная ферритная КСС, которая содержит такое же количество хрома и никеля, но меньше угле-

рода и азота. Иными словами, различие в составе, независимо от того, чем оно вызвано, больше влияет на коррозионное поведение, чем структурные изменения в гомогенном сплаве. Но после холодной обработки метастабильные аустенитные сплавы становятся чувствительными к водородному растрескиванию; ферритные и мартенситные КСС также проявляют большую склонность к водородному растрескиванию.

Глава 10. Свариваемость КСС

Механические свойства сталей и их сварных соединений зависят от ряда факторов: 1) химического состава и структуры стали и металла сварного шва; 2) способа и технологии сварки; 3) режима термообработки после сварки.

10.1. Мартенситные стали

В большинстве случаев высокохромистые мартенситные стали имеют повышенное содержание углерода, некоторые из них дополнительно легированы никелем (см. табл. 4.1), что повышает пластичность сварных соединений. Сварные соединения мартенситных КСС используются в основном для рабочих колес гидротурбин, корпусов химических аппаратов и циркуляционных насосов АЭС, бандажей и диафрагм паровых турбин и др. Допустимая температура эксплуатации таких деталей не превышает 450 °С.

10.1.1. Склонность к образованию холодных трещин

Кристаллизация большинства мартенситных КСС происходит через феррит, вследствие чего их сопротивляемость образованию кристаллизационных (горячих) трещин низкая. Имеются, однако, факторы, которые могут повышать вероятность появления горячих трещин. Эти факторы включают, в частности, присутствие примесей и ниобия в сплаве, очень низкое (менее 0,5 %) содержание марганца.

При содержании углерода более 0,10 % рассматриваемые стали склонны к образованию холодных трещин при сварке. Находясь в твердом растворе, атомы углерода вызывают тетрагональные искажения в решетке ОЦК. Упрочнению мартенсита способствует высокая плотность дислокаций в его кристаллах. Взаимодействие полей напряжений

вокруг атомов углерода с полями напряжений дислокаций затрудняет их движение. Этот фактор — основная причина высокой прочности и хрупкости мартенсита и появления холодных трещин при сварке [15].

В сварных соединениях мартенситных сталей трещины могут наблюдаться как в процессе непрерывного охлаждения при температурах ниже M_H , так и в процессе выдержки при комнатной температуре (замедленное разрушение).

Для высокохромистых сталей температура начала мартенситного превращения не превышает 360°C , а окончания — 240°C . С увеличением содержания углерода, точки M_H и M_K понижаются, что приводит к возрастанию твердости мартенсита и его хрупкости. Учитывая это, а также необходимость обеспечения высокой пластичности и ударной вязкости для безопасной эксплуатации ответственных энергетических установок и их отдельных частей, содержание углерода в хромистых мартенситных сталях, предназначенных для сварных узлов, сохраняют на уровне не более 0,10 %.

При снижении содержания углерода, вязкость мартенсита повышается, однако образующийся при этом δ -феррит в свою очередь может вызвать хрупкость сварного соединения, снижая его пластичность и ударную вязкость без существенного влияния на пределы прочности и текучести (см. разд. 10.2.2).

Преобладающим фазовым превращением в сварных швах из мартенситных КСС является превращение аустенита в мартенсит, которое происходит в зоне сплавления и области ЗТВ (зона термического влияния), которые были нагреты в область аустенита. Если в мартенситной стали присутствует некоторое количество феррита, необходимо учитывать несоответствие механических свойств между ферритом и мартенситом. В ковеной стали, прошедшей горячую пластическую деформацию, это не так важно, но в сварном соединении зерна феррита имеют тенденцию ориентироваться перпендикулярно поверхности сплавления, так что любая деформация, приложенная параллельно этой поверхности, как правило, концентрируется в феррите и приводит к его разрушению при небольшой нагрузке и слабой деформации. На рис. 10.1 показана мартенситная структура металла сварного шва с избыточным ферритом стали с 0,05 % C; 0,9 % Mn; 0,6 % Si; 14,1 % Cr; 2,1 % Ni; 1,0 % Mo. Более мягкий феррит (светлая структурная составляющая) содержит более крупные, чем у мартенсита, отпечатки алмазной пирамиды.

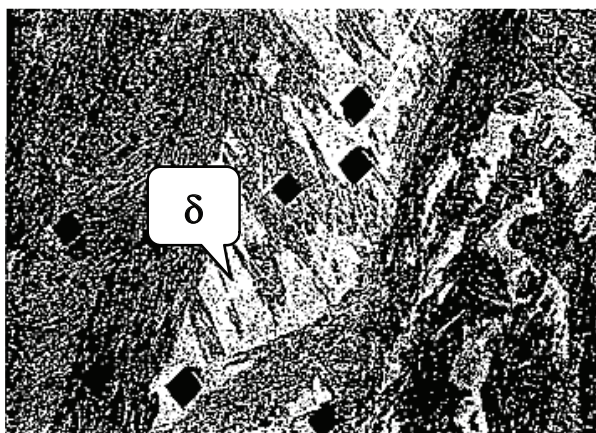


Рис. 10.1. Феррит в металле шва мартенситной КСС [10]

Диаграмма на с. 169, может быть использована для прогнозирования содержания феррита в металле сварного шва большинства мартенситных КСС.

10.1.2. Выбор теплового режима сварки

Повышенная склонность мартенситных сталей в закаленном состоянии к хрупкому разрушению усложняет технологию их сварки. Предотвращение образования холодных трещин является одной из основных задач при сварке сталей с 11–13 % Сг. В связи с этим применяют предварительный и сопутствующий подогрев до 200–450 °С. Температура подогрева тем выше, чем выше степень легирования стали и больше толщина заготовки. В то же время температура подогрева не должна быть чрезмерно высокой, т. к. это может привести к отпускной хрупкости вследствие снижения скорости охлаждения металла в околошовной зоне в интервале температур карбидообразования. Кроме того, высокий подогрев, как и сварка с высокой погонной энергией, вызывает длительный перегрев металла зоны термического влияния, результатом чего является рост зерна, сегрегация примесей на границах зерен и, как следствие, снижение пластичности и вязкости сварных соединений.

Лучшие свойства сварных соединений достигаются в случае предварительного подогрева в интервале температур $M_H - M_K$, а также в случаях, когда после сварки производится «подстуживание» до M_K , но не ниже 100 °С. Рекомендации по тепловому режиму сварки некоторых мартенситных сталей приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Особенности теплового режима сварки мартенситных сталей [15]

Марка стали	Температура предварительного подогрева, °С	Время вылеживания до отпуска, ч	Отпуск, °С
10X12НД	100–250	Не допускается	630–650
06X12НЗ Д	200–250		610–650

Многие из отмеченных ранее недостатков в свариваемости мартенситных сталей (порядка 0,2 % С) не присущи малоуглеродистым хромистым сталям, дополнительно легированным никелем. Мартенсит, образующийся при закалке хромоникелевых мартенситных сталей, из-за низкого содержания углерода, отличается высокой пластичностью и вязкостью и не склонен к образованию холодных трещин при сварке.

Улучшению свариваемости этих сталей способствует также остаточный аустенит, который улучшает пластичность металла шва. Количество остаточного аустенита закалки зависит в основном от химического состава стали и может быть качественно оценено с помощью структурной диаграммы Я. М. Потака и Е. А. Сагалевиц (см. рис. 4.15). В целом, количество остаточного аустенита определяется режимом термообработки.

10.1.3. Способы сварки и сварочные материалы

Среди дуговых методов сварки для деталей из высоколегированных мартенситных сталей применяют ручную дуговую сварку электродами, обеспечивающими получение сварных швов, однородных по химическому составу с основным металлом, например, металл шва, содержащий 10–12 % Cr; $\geq 1,0$ % Ni и $\geq 1,0$ % Mo. Пониженное содержание углерода (0,060–0,120 %) приводит к существенному повышению вязкости металла швов [17]. Прочность сварных соединений определяется свойствами применяемых для сварки присадочных материалов. У однородных с основным металлом швов свойства сварных соединений близки к основному металлу.

Наряду с электродами, однородными по составу со свариваемыми сталями, применяют аустенитные электроды типов 10X25Н13Г2 или 11X15Н25М6АГ2. Использование аустенитных сварочных материалов позволяет уменьшить вероятность появления холодных трещин, но не обеспечивает равнопрочность сварного соединения и основного металла. Указанные электроды применяются, как правило, в тех случаях, когда невозможна или затруднена термообработка сварных соединений высокохромистых мартенситных сталей [18].

Большое распространение получили также способы электронно-лучевой и лазерной сварки.

10.1.4. Термическая обработка сварных соединений

Независимо от толщины изделий, сварные соединения высокохромистых мартенситных КСС, как правило, подвергают термической обработке для снятия остаточных напряжений, распада закалочных структур и формирования механических свойств. Такие сварные соединения подвергают немедленному (без охлаждения ниже температуры подогрева) термическому отпуску. В некоторых случаях перед отпуском производится подстуживание соединений до 100 °С для завершения $\gamma \rightarrow \alpha_M$ -превращения. Применение для сварных деталей из закаленной мартенситной стали правильно подобранного отпуска при температурах ниже точки A_{C1} — температуры обратного $\alpha_M \rightarrow \gamma$ -превращения способствует получению благоприятного сочетания механических свойств — одновременно высоких значений прочности, пластичности и ударной вязкости (рис. 10.2).

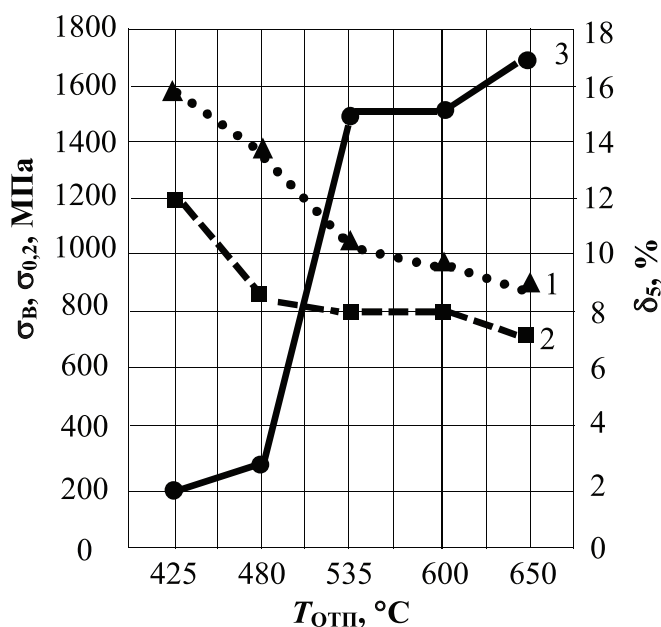
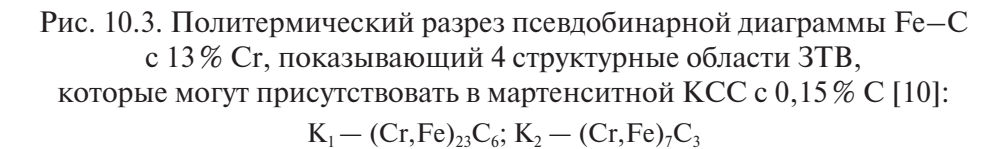


Рис. 10.2. Зависимость механических свойств сварных соединений стали 20X13 от температуры отпуска:

1 — σ_B ; 2 — $\sigma_{0,2}$; 3 — δ_5

В низкоуглеродистой стали с помощью металлографического метода с использованием оптического микроскопа при измерении микротвердости в плоскости шлифа, перпендикулярной оси шва, могут быть выделены четыре различные области, как показано на рис. 10.3 и 10.4 для сплава типа Cr12Mo1.



169

феррита может способствовать локальному разупрочнению относительно соседней зоны проплавления и ЗТВ (рис. 10.4).

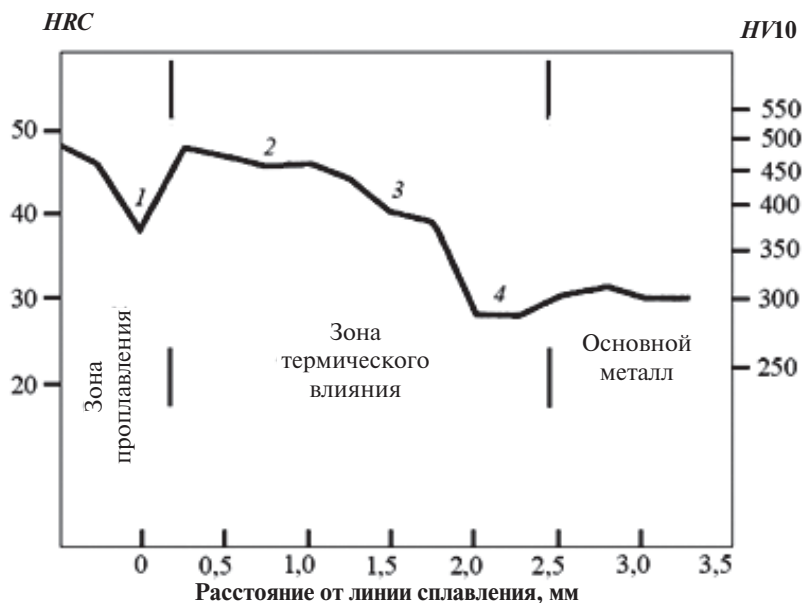


Рис. 10.4. Распределение микротвердости в сечении сварного соединения, полученного сваркой неплавящимся электродом в мартенситной стали Cr12Mo1W0,5V0,3C0,2 без предварительной и после сварочной термообработки [10]

В области 2, которая находится в ЗТВ, структура стали в высокотемпературной области будет полностью аустенитной. Температура этой области достаточно высокая, поэтому карбиды основного металла будут растворяться и зерна аустенита будут расти. При охлаждении эта область будет полностью мартенситной. Поскольку весь или большая часть углерода растворится в аустените, в области ЗТВ будет наблюдаться максимальная твердость.

Область 3 ЗТВ также нагревается до температур образования аустенита во время сварки, но, поскольку температура ниже, чем в области 2, растворение карбидов будет неполным и рост зерна аустенита не будет столь выраженным. Это замедление роста зерна связано как с более низкой температурой, так и с влиянием нерастворенных карбидов основных легирующих металлов. Неспособность растворить карбиды приводит к снижению концентрации углерода в аустените

и последующему уменьшению твердости мартенсита, который образуется при охлаждении.

В области 4 объем превращения аустенита мал или оно вообще не происходит и микроструктура при изучении в оптическом микроскопе оказывается практически идентичной закаленному основному металлу. В пределах этого температурного режима (800–950 °С) может происходить огрубление карбида, что приведет к некоторому разупрочнению относительно основного металла.

Если рассмотреть стали с более высоким содержанием углерода, двухфазная область аустенита и феррита будет уменьшаться и в конце концов исчезнет. Это приведет к устранению области разупрочнения на границе сплавления, т. к. мартенсит закалки будет простирается вплоть до границы сплавления [16]. Например, сплав с 0,4 % С не будет иметь феррита в ЗТВ вблизи границы сплавления, как это показано на рис. 10.3.

10.2. Ферритные стали

10.2.1. Марки и назначение сварных соединений

По сопротивляемости коррозии такие ферритные Cr-стали, как 08X17T, 15X25T и др. (см. табл. 4.1), не уступают Cr–Ni-сталям, но значительно превосходят их по стойкости к КРН.

Применению ферритных КСС с обычным содержанием углерода и азота препятствуют весьма частые случаи хрупкого разрушения конструкций как в процессе изготовления, так и при транспортировке и эксплуатации. Высокая чувствительность к надрезу при нормальной температуре затрудняет их применение для изготовления оборудования, работающего в условиях ударных и знакопеременных нагрузок. Такие стали используют, как правило, для изготовления деталей оборудования, например, внутренних устройств химических аппаратов, змеевиков пиролиза с незначительным внутренним давлением и др.

Резкое повышение пластичности и вязкости хромистых ферритных сталей возможно путем ограничения в их составе примесей внедрения. Такие хромистые ферритные стали с низким содержанием примесей внедрения (до 0,015–0,020 % в сумме) отличаются высокой пластичностью и ударной вязкостью. Среди них следует отметить стали ЭП882-ВИ (015X18M2Б-ВИ), содержащие, %: $\leq 0,015$ С; $\leq 0,5$ Si; $\leq 0,5$ Mn; 16,5–18,5 Cr; 0,15–0,35 Nb; $\leq 0,015$ N; 1,5–2,0 Mo и ЭП904-ВИ (01X19ЮЗБЧ-ВИ) с $\leq 0,012$ С; $\leq 0,3$ Si; $\leq 0,5$ Mn;

16,0–18,5 Cr; 0,1–0,4 Nb; $\leq 0,015$ N; 2,2–3,5 Al с добавками РЗМ, — применяемые в энергетическом машиностроении.

Сталь ЭП882-ВИ разработана в качестве заменителя хромоникелевых аустенитных сталей марок 08X18H10T, 12X18H20T и др. для изготовления теплообменного оборудования химических производств, энергетического оборудования тепловых и атомных электростанций. Сталь не склонна к хлоридному коррозионному растрескиванию, питтинговой коррозии. Допустимая температура эксплуатации 400 °С.

Применительно к оборудованию, работающему в условиях окисления при высоких температурах, разработана хорошо свариваемая сталь ЭП904-ВИ. Сталь отличается высокой жаростойкостью до 1300 °С. Допустимая температура эксплуатации 1200 °С. Применение ЭП904-ВИ эффективно для элементов крепления поверхностей нагрева энергетических котлов и агрегатов, особенно в случаях работы на высокосернистом топливе.

10.2.2. Структура сварных соединений

В связи с высокой хрупкостью, при нормальной температуре к хромистым ферритным КСС, произведенным в открытых печах, практически не предъявляют требований по ударной вязкости, а оговаривают минимально допустимые значения прочности и пластичности.

Особенностью высокохромистых сталей ферритного класса является их склонность к охрупчиванию под воздействием сварочного нагрева. Ударная вязкость и пластичность металла в зоне термического влияния сварных соединений приближаются к нулю. Высокую хрупкость сварных соединений связывали с образованием в околошовной зоне (ОШЗ) пересыщенного углеродом и азотом твердого раствора, т. к. при нагреве выше 1150 °С происходит растворение карбонитридов хрома, сдерживающих рост зерен феррита. Хрупкость ферритных сталей связывают в основном с грубозернистой структурой, обусловленной интенсивным ростом зерна даже в процессе охлаждения заготовок после прокатки. Для измельчения структуры предложили легирование сталей титаном, карбиды которого более теплостойки. Располагаясь на границах зерен, карбиды могут уменьшить рост зерна при нагреве. Наиболее распространенные в настоящее время хромистые ферритные стали марок 08X17T и 15X25T содержат до 0,80 и 0,90 % Ti.

Хромистые стали 08X17T и 15X25T, легированные 0,80–0,90 % Ti, не имеют преимуществ с точки зрения свариваемости по отношению

к другим ферритным КСС, несмотря на присутствие значительно более стойких карбидов. У этих сталей не удастся предотвратить интенсивный рост зерна при сварке плавлением. Наиболее крупные зерна следует ожидать на участке перегрева сварных соединений, где температура нагрева максимальна и достигает $T_{\text{сол}}$. Здесь величина зерна в сечении может достигать 1,0 мм. Протяженность охрупченного при сварке околошовного участка распространяется на 2 или 3 слоя зерен (до 2 мм), непосредственно примыкающих к линии сплавления и подверженных нагреву выше 1000 °С [15].

Как показано на рис. 10.5, металл сварных швов ферритной КСС всегда кристаллизуется, как феррит. Микроструктура зоны сплавления может быть либо полностью ферритной, либо состоящей из смеси феррита и мартенсита, расположенной на границах ферритного зерна. Для ферритных нержавеющих сталей возможно три последовательности (пути) фазовых превращений в твердом состоянии. Первая и самая простая из них последовательность учитывает кристаллизацию металла шва полностью в ферритной области и получение полностью ферритной микроструктуры.

Путь 1: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$.

Этот путь преобладает, когда отношение элементов-ферритообразователей к элементам-аустенитообразователям велико, а образование аустенита при повышенной температуре полностью подавлено. Данный путь превращений характерен для следующих сплавов:

- 1) сталей типа 405 и 409 с низким содержанием углерода;
- 2) сталей типа 439, 444 и 468 со средним содержанием углерода, в которые добавляют титан и ниобий в качестве стабилизаторов карбида, существенно подавляющих свойство углерода как аустенитообразователя;
- 3) высокохромистых сталей, таких как ХМ-27 (широко известный как E-Brite или E-Brite 26-1), 25-4-4, 29-4 и 29-4-2. Из-за отсутствия аустенита при повышенной температуре, рост ферритных зерен при охлаждении после кристаллизации может быть довольно сильным, отчасти и в сварных швах, полученных с высоким тепловложением.

Образование мартенсита в зоне сплавления возможно по пути фазовых превращений при условии, что кристаллизация полностью завершилась в ферритной области, но конечная структура содержит мартенсит.

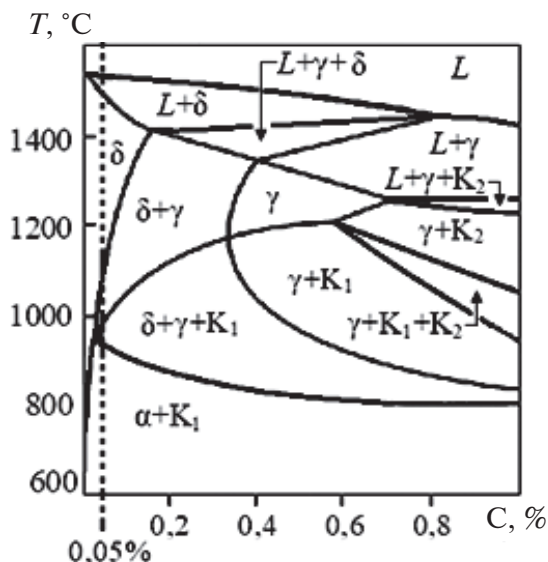


Рис. 10.5. Политермический разрез псевдобинарной диаграммы Fe—C с 17% Cr [10]

Путь 2: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \delta + \alpha_M$.

В процессе охлаждения, при повышенных температурах, вдоль границ зерен феррита образуется некоторое количество аустенита. Затем этот аустенит превращается в мартенсит, когда зона сплавления охлаждается до комнатной температуры. Такая последовательность описана на рис. 10.5, показывающем влияние углерода в диапазоне 0,05–0,15%. По мере увеличения содержания углерода (или содержания другого аустенитообразующего элемента) возрастает температура сольвуса феррита и уменьшается температурный диапазон, при котором феррит остается стабильным в твердом состоянии. Это может иметь важные последствия для роста ферритных зерен, поскольку он может прекратиться, как только вдоль границ зерен начнет образовываться аустенит. Такой путь превращений является обычным для сталей марок 430, 434, низкоуглеродистых сталей марок 442 и 446, а также в высокоуглеродистых сталях марок 405 и 409.

Аустенит может образоваться и в конце кристаллизации, как описывается в пути 3 фазовых превращений.

Путь 3: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \delta + \alpha_M$.

Кристаллизация начинается с первичного феррита, но в конце затвердевания посредством сложных перитектико-эвтектических реак-

ций образуется какая-то доля аустенита. Эта последовательность превращений также описывается рис. 10.5, если рассматривать сплавы с содержанием углерода более 0,15 %. Следует отметить, что трехфазная область, состоящая из феррита, аустенита и жидкости, находится ниже области первичного феррита и жидкости. Затем сплав охлаждается в твердом состоянии через двухфазную область феррита и аустенита. При быстром охлаждении до комнатной температуры, аустенит превращается в мартенсит. Этот путь превращений является общим для более высокоуглеродистых сталей типа 442 и 446.

Путь превращений 3, как правило, приводит к увеличению доли мартенсита в структуре зоны сплавления по сравнению с путем 2. Однако образование аустенита в конце затвердевания и его присутствие в твердом состоянии при повышенных температурах будет ограничивать рост ферритного зерна по сравнению с состоянием, когда в некотором температурном диапазоне существует только ферритная структура (путь 2), в которой очень быстро происходит рост ферритного зерна. А такая структура в металле сварного шва и ЗТВ может привести к снижению вязкости и пластичности сварного соединения.

На рис. 10.6 показана двухфазная микроструктура сварного шва ферритной КСС. Мартенсит образуется вдоль границ зерен феррита и обычно присутствует в виде сплошной сетки. По мере увеличения содержания мартенсита, он может присутствовать и как ответвление в виде видманшеттовой структуры, которая растет от границ внутрь зерен феррита.

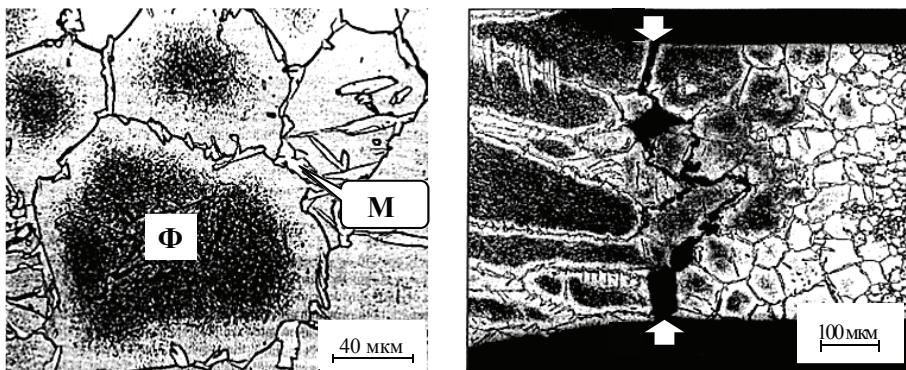


Рис. 10.6. Холодные трещины в ЗТВ стали 12Х17:

а — мартенсит по границам ферритного зерна; *б* — разрушение сварного соединения вдоль границ зерен при наличии мартенсита [10]

10.2.3. Выбор теплового режима сварки

Для измельчения грубозернистой структуры, прокатку листов из сталей 08Х17Т, 15Х25Т и 25Х28НА завершают при пониженных температурах, до 820–850 °С. Низкотемпературная прокатка способствует повышению ударной вязкости указанных сталей до 0,8 МДж/м² и пластичности δ_5 до 25 %, а у стали 08Х23С2Ю не превышает 0,1 МДж/м². Это связано с тем, что значения температуры перехода сталей в хрупкое состояние у разных марок существенно различаются. У стали 15Х25Т $T_{ХР} \sim 10$ °С, у стали 08Х23С2Ю $T_{ХР} \sim 100$ °С.

Во избежание образования трещин, сварку, гибку, правку и все операции, связанные с ударными нагрузками, при изготовлении узлов химического оборудования из сталей 08Х17Т и 15Х25Т рекомендуется проводить с подогревом до 150–200 °С (табл. 10.2). Однако подогрев может оказать отрицательное влияние на пластичность и ударную вязкость металла околошовной зоны (ОШЗ) с ферритной структурой, т. к. способствует уменьшению скорости охлаждения и увеличению продолжительности нагрева в интервале температур близких к 475 °С.

Таблица 10.2

Тепловые режимы сварки ферритных КСС [16]

Марка стали	Температура предварительного подогрева, °С	Время вылеживания до отжига, ч	Отжиг, °С
08Х17Т, 15Х25Т, 15Х28	150–200	—	—
08Х23С2Ю	200–250	Не допускается	900
ЭП882-ВИ, ЭП904-ВИ	Без подогрева	—	—

Не влияя на уровень ударной вязкости, ускоренное охлаждение повышает пластичность перегретой стали 15Х25Т. Например, относительное удлинение δ_5 образцов из стали 15Х25Т, подвергнутой нагреву до 1400 °С с последующим быстрым охлаждением со скоростью порядка 100 °С/с, составило 8 % против 0–2 % в случае медленного охлаждения при 2–10 °С/с.

Ускоренное охлаждение наиболее существенно повышает пластичность стали с низким содержанием примесей внедрения. Например, у стали типа 01Х30, содержащей 0,008 % С и 0,022 % N, после высокотемпературного сварочного нагрева и быстрого охлаждения пластичность и ударная вязкость составили $\delta_5 > 25$ %, КСУ > 2,8 МДж/м².

10.2.4. Термическая обработка сварных соединений

В связи с невозможностью измельчения структуры ферритных КСС методами термической обработки, хрупкость их сварных соединений является необратимой. Термическая обработка, применяемая для сварных соединений сталей ферритного класса, положительно сказывается главным образом на снижении уровня остаточных напряжений. Отжиг при 760 °С является универсальным для сталей ферритного класса. При этой температуре остаточные напряжения практически полностью релаксируют. Данный режим целесообразен также для устранения восприимчивости к МКК. Нагрев при 760 °С значительно увеличивает деформационную способность сварных соединений сталей 08X17T и 15X25T. В частности, после термообработки при 760 °С длительностью 2 ч возможен тест на статический изгиб (ГОСТ 6996) сварных соединений стали 08X17T на 120°, что требуется при испытаниях на межкристаллитную коррозию (ГОСТ 6032).

10.2.5. Механические и служебные свойства соединений

В табл. 10.3 приведены механические свойства сварных соединений ферритных КСС. В случае применения аустенитных электродов и проволок, металл шва сварных соединений обычных и чистых по примесям сталей отличается высокой пластичностью и ударной вязкостью. Если для сварки применены однородные основному металлу электроды и проволоки с обычным содержанием примесей в них, то пластичность и ударная вязкость металла шва оказываются крайне низкими. В таком случае какие-либо требования к этим характеристикам не предъявляются. Лишь в случае низкого содержания примесей, что обеспечивается, например, при аргоно-дуговой сварке сталей ЭП882-ВИ и ЭП904-ВИ с использованием присадочных проволок марок Св-02X18M2Б-ВИ и Св-02X19Ю3Б-ВИ, у металла шва могут быть достигнуты высокие значения пластичности ($\delta_5 \geq 22\%$) и ударной вязкости ($KCU \geq 0,5$ МДж/м²).

Ударная вязкость металла ОШЗ сварных соединений сталей ЭП882-ВИ и ЭП904-ВИ также составляет не менее 0,5 МДж/м².

Сварные соединения всех хромистых ферритных сталей отличаются высокой КС в различных средах. Легирование основного металла и шва стабилизирующими элементами (Ti, Nb) обеспечивает стойкость

сварных соединений к МКК как в исходном состоянии, так и после термической обработки.

Таблица 10.3

Механические свойства сварных соединений
хромистых ферритных сталей [16]

Марка стали	Сварочный материал	σ_B , МПа металла шва	KCU, МДж/м ² металла шва	σ_B , МПа металла сварного соеди- нения
08X17T	Св-10X17T	440	$\leq 0,3$	440
15X25T	Э-10X25Н13Г2Б	550	0,5	440
15X25T	Св-07X25Н13	540	0,5	440
ЭП882-ВИ	Э-07X19Н11М3Г2Ф	540	0,9	375
ЭП904-ВИ	Св-02X19Ю3-ВИ	370	0,5	370

10.2.6. Способы сварки и сварочные материалы

В качестве присадочных материалов для ручной дуговой сварки, автоматической сварки под флюсом и в защитных газах применяют преимущественно хромоникелевые сварочные электроды и проволоки, обеспечивающие получение наплавленного металла типа X25Н13 с аустенитной структурой.

При наличии требований по МКК, для сварных соединений применяют присадочные материалы, легированные ниобием, титаном или цирконием. Несмотря на высокую хрупкость металла шва, для сварки узлов из стали 08X17T в химическом машиностроении применяют иногда электроды Э-10X17T (УОНИ/10X17T). Проволоку Св-10X17T используют при аргоно-дуговой сварке, а также автоматической сварке под флюсом. Ударная вязкость металла шва в таких случаях крайне низкая и составляет не более 0,05 МДж/м². Деформация сварных соединений без нагрева невозможна в связи с растрескиванием металла шва и околошовной зоны.

10.3. Аустенитные стали

10.3.1. Состав, свойства и назначение сварных соединений

Состав аустенитных КСС показан в табл. 4.1, назначение — ниже.

Назначение некоторых марок коррозионно-стойких аустенитных сталей, используемых для сварных конструкций [16]:

08X18H10T	Для сварных изделий, работающих в средах более высокой агрессивности, чем для стали 12X18H10T, без ограничения давления до 600 °С
12X18H10T	Сварные детали и узлы основного оборудования и трубопроводов АЭС. Лопатки, трубы энергетического машиностроения, работающие до 600 °С. Сварные аппараты и сосуды, работающие в разбавленных растворах азотной, уксусной, фосфорной кислот, растворах щелочей и солей. Корпуса и детали аппаратов, работающие под давлением при температурах –196...+600 °С, а при наличии агрессивных сред до 350 °С
03X18H11	Устойчивые к органическим и фруктовым кислотам сварные детали устройств производства пищевых продуктов, мыла, масел и искусственных волокон. Оборудование, устойчивое к 70 % азотной, аммиачной селитре до 300 °С
08X18H12Б	Сварное оборудование для контакта с азотной кислотой, стойкое к точечной коррозии. Аппараты нефтеперерабатывающей промышленности
10X14Г14Н4Т	Сварное оборудование химических производств слабой агрессивности, криогенная техника для получения сжиженных газов, до –196 °С. Печная арматура и теплообменники до 700 °С. Кислородопроводы. Заменитель стали X18H10
10X14АГ15	Оборудование производства слабой агрессивности и стиральных машин
08X17Н13М2Т	Сварные конструкции, работающие в кислых средах. Ответственные аппараты и детали химической, текстильной и резинотехнической промышленности, производства целлюлозы, фотоматериалов, красок, искусственных смол, синтетического каучука, изопрена, уксусной кислоты
10X17Н13М3Т	Сварные конструкции, работающие в агрессивных средах, в концентрированном растворе едкого натра. Аппаратура для производства этаноламинов
02X8Н22С6	Сварная аппаратура для работы в среде концентрированной азотной кислоты при высоких температурах

Аустенитные КСС, имеющие после высокотемпературного нагрева преимущественно структуру аустенита, могут содержать до 10 % δ -феррита.

В работе [19] для С–Cr–Mn-аустенитных сталей, содержащих легирующие элементы, %: до 0,35 С; 10–20 Cr; 10–20 Mn, — на основе множественного регрессионного анализа получены уравнения, связывающие химический состав сталей с механическими свойствами при различных температурах.

10.3.2. Трещины в сварных соединениях

Различают три вида трещин, образующихся при сварке аустенитных сталей: кристаллизационные, подсолидусные и холодные. Первые два вида объединены названием «горячие трещины».

Измельчение кристаллов и устранение их столбчатой структуры повышает стойкость швов к образованию горячих трещин. Наиболее эффективным способом в этом направлении является получение швов, имеющих некоторое количество (порядка 2–6 %) первичного δ -феррита. Благодаря ферриту, изменяется схема кристаллизации металла шва и возрастает растворимость в нем ликвидирующих примесей, достигается измельчение и устранение столбчатой структуры. Получение аустенитно-ферритных швов достигается путем легирования их через электродную проволоку, покрытие или керамический флюс ферритообразующими элементами (Cr, Si, Mo, Nb, V).

Причиной появления холодных трещин могут явиться фазовые превращения, например, в результате образования в значительных количествах σ -фазы, мартенситной или других фаз. Холодные трещины, в отличие от горячих, могут иметь внутрикристаллитный характер, очагами зарождения которых могут быть и горячие трещины.

10.3.3. Структура и свойства сварного соединения

Для металла аустенитных сварных швов характерна ячеистая, дендритная или смешанная форма кристаллизации, что способствует образованию крупных столбчатых кристаллов с обогащением междендритных участков примесями, образующими легкоплавкие фазы. Высокие скорости кристаллизации сварных швов при дуговой сварке обуславливают в них сравнительно слабо развитую зональную и значительную дендритную неоднородность в результате ликвации P, S, C, Mo, Si, Ti и др.

Воздействие термодиффузионного цикла сварки приводит к образованию в различных участках ЗТВ структур, существенно отличающихся от структур свариваемых сталей. Характерным для них является незавершенность полиморфных превращений типа $\gamma \rightarrow \delta$ или $\sigma \rightarrow \gamma$ на стадии нагрева и образование отпускных структур на стадии охлаждения. Структура в ЗТВ отличается неоднородностью из-за неравномерного нагрева, развития субструктуры и высокотемпературного наклепа, образовавшегося в результате межзеренной и внутризеренной пластической деформации и формирования субструктуры.

10.3.4. Выбор сварочных материалов

Выбор сварочного материала определяется условиями получения бездефектного металла шва, удовлетворяющего по своим свойствам эксплуатационным требованиям, предъявляемым к сварной конструкции. Из-за повышенной склонности аустенитных швов к образованию горячих трещин и трудности легирования легкоокисляющимися элементами (Al, Ti и др.) часто ориентируются на получение швов, по химическому составу отличающихся от свариваемого металла. В табл. 10.4 приведены рекомендации по выбору материалов для сварки различными способами коррозионно-стойких сталей.

Таблица 10.4

Электродные материалы для сварки аустенитных КСС [16]

Марка стали	Способы сварки			Требования к сварным соединениям
	Ручная дуговая сварка	Аргоно-дуговая сварка	Сварка под флюсом	
08X18H10T, 07X18H10T	Э-07X20H9	Св-06X19H9T	Св-06X19H9T	Стойкость к общей коррозии
12X18H10T, 06X18H11	Э-08X20H9Г2Б, Э-08X19H10Г2Б, Э-02X19H9Б	Св-08X19H9Б, Св-05X20H9ФБС	Св-08X19H9Б, Св-05X20H9ФБС	Стойкость к общей коррозии и МКК
10X14Г14Н4Т, 10X14АГ15	Э-02X19H9Б, Э-02X21H10Г2, Э-07X20H9, Э-04X20H9	Св-01X19H9, Св-06X19H9Т, Св-08X20H9Г7Т	Св-08X19H10Б, Св-05X20H9ФБС	Стойкость к общей коррозии
08X17H13M2Т	Э-09X19H10Г2М2Б, Э-07X19H11М3Г2Ф	Св-06X19H10М3Т, Св-08X19H10М3Б	Св-06X19H10М3Т, Св-08X19H10М3Б, Св-01X19H18Г10АМЧ	Стойкость к общей коррозии и МКК
02X8H22C6	Э-02X17H14C5, Э-02X12H11C6	Св-01X12H11C6Ц	—	Стойкость к общей коррозии и МКК

При сварке сталей с большой стабильностью аустенита или при толщине деталей более 16 мм, устойчивость к образованию трещин достигается путем дополнительного легирования металла швов марганцем и молибденом, ограничения содержания серы ($\leq 0,010\%$), фосфора

($\leq 0,01\%$), кремния ($\leq 0,3\%$), уменьшения концентрации титана и ниобия. Избыточное содержание данных элементов способствует образованию кристаллизационных трещин как в металле шва, так и в ОШЗ (рис. 10.7).

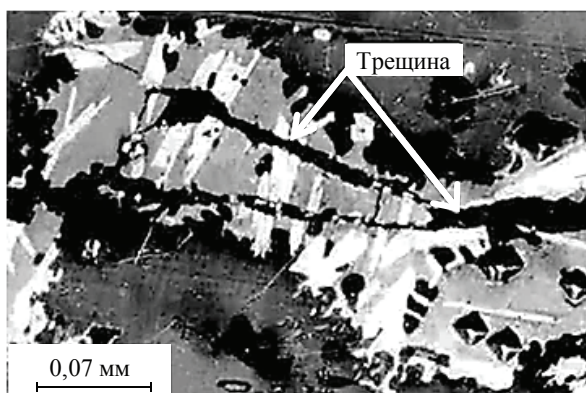


Рис. 10.7. Трещина, развивающаяся в местах выделения карбофосфидной эвтектики в ОШЗ высокомарганцевой стали [19]

Для сварки заполняющих швов используются также сварочные материалы, обеспечивающие аустенитно-ферритную структуру шва (до 5 % δ -феррита), предотвращающие растрескивание. При такой технологии наружная часть шва, обращенная в сторону агрессивной среды, выполняется материалами, близкими по химическому и структурному составам свариваемой стали.

Особенностями физических свойств аустенитных сталей являются их пониженные температура плавления и теплопроводность, высокие электросопротивление и коэффициент линейного расширения. Эти особенности и определяют поведение указанных сталей при сварке.

В целях уменьшения размеров ЗТВ, ток при дуговой сварке коррозионно-стойких аустенитных сталей снижают на 10–30 % по сравнению со сваркой углеродистых сталей в сопоставимых условиях. При его назначении необходимо учитывать тип соединения, наличие разделки кромок, качество сборки, положение шва в пространстве и др. Иными мерами такого регулирования является увеличение скорости сварки или принудительное сопутствующее охлаждение металла шва и околошовной зоны [15].

10.3.5. Термическая обработка после сварки

Как правило, термообработки сварных соединений из аустенитных сталей после сварки не требуется. Ее применяют, если соединения предназначены для работы в условиях коррозионного растрескивания или проявляют склонность к межкристаллитной и ножевой коррозии.

Основной термической обработкой сварных соединений аустенитных КСС является закалка: нагрев до температуры 1050–1100 °С с выдержкой 1,0–1,5 мин на 1 мм толщины основного металла и последующее охлаждение в воде или на воздухе. При этом достигается получение однородного твердого γ -раствора.

В случае эксплуатации сварных изделий при температуре выше 350 °С либо в средах, вызывающих коррозионное растрескивание, проводится стабилизирующий отжиг: нагрев до температуры 850–920 °С, выдержка 2–4 ч и последующее охлаждение на воздухе, для предотвращения ножевой межкристаллитной коррозии и КРН.

Межкристаллитная коррозия — наиболее опасный вид коррозионного разрушения. Способы повышения стойкости сварных соединений аустенитных сталей к этому виду коррозии следующие:

- 1) уменьшение содержания углерода до 0,03 % в швах за счет применения низкоуглеродистых аустенитных сварочных материалов;
- 2) стабилизация металла шва элементами-карбидообразователями (Ti, Nb или V);
- 3) создание двухфазной аустенитно-ферритной структуры металла шва путем дополнительного введения ферритообразующих элементов (Cr, Mo, Ti, Nb, Al или V);
- 4) ускоренное охлаждение металла сварного соединения в области критических температур при сварке (500–900 °С) за счет ограничения сварочного тока, высокой скорости сварки, принудительного охлаждения и др.);
- 5) применение после сварки термообработки (закалки) или стабилизирующего отжига.

Вопросы

1. Сравните состав, термообработку и механические свойства Cr-КСС.
2. Сравните механические свойства аустенитных сталей КСС.
3. В чем преимущество суперферритов перед ферритными сталями?
4. Дайте характеристику ферритным сталям с молибденом.

5. Какие фазовые превращения протекают в аустенитных сталях?
6. В чем отличие термообработки нестабилизированных и стабилизированных аустенитных сталей?
7. Сравните свойства аустенитных Cr–Ni-, Cr–Mn- и Cr–Mn–N-КСС.
8. Каков состав и назначение кислотостойких литых сталей?
9. Какие фазовые превращения возможны в аустенитно-ферритных сталях?
10. Охарактеризуйте дисперсионно-твердеющие КСС.
11. Почему в сварных соединениях КСС появляются горячие и холодные трещины?
12. Какова область применения сварных соединений из мартенситных сталей?
13. Какова термообработка сварных соединений мартенситных сталей?
14. Какие легирующие элементы улучшают свариваемость мартенситных сталей?
15. Назовите основные способы сварки сталей мартенситного класса.
16. Для чего при сварке высокохромистых мартенситных сталей используют аустенитные электродные материалы?
17. Из каких областей состоит ЗТВ сварного соединения высокохромистых мартенситных сталей?
18. Каковы основные способы сварки ферритных сталей?
19. Опишите формирование структуры металла шва в ферритных сталях.
20. Укажите причины хрупкости металла ЗТВ при сварке ферритных сталей.
21. В чем опасность высокой температуры подогрева при сварке деталей из ферритных сталей?
22. Какие сварочные материалы применяют для обеспечения предотвращения МКК сварных соединений ферритных сталей?
23. Опишите формирование структуры металла шва в аустенитных сталях.
24. Как уменьшить склонность к появлению горячих и холодных трещин в металле шва аустенитных сталей?
25. В каких случаях необходима термообработка сварных соединений аустенитных сталей? Назовите виды и режимы термообработки.

РАЗДЕЛ В. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ КСС

Глава 11. Ферритные КСС

11.1. Основные типы ферритных сталей

Марки ферритных сталей серии AISI400 приведены в табл. 11.1. Стали с низким содержанием хрома ($Cr < 14\%$) в основном используются в качестве конструкционного материала, и они не являются коррозионно-стойкими. Они хорошо свариваются, т. к. при высоких температурах в них может образоваться немного аустенита, препятствующего чрезмерному росту зерна в зоне термического влияния. Среди ферритных сталей с пониженным содержанием хрома сталь 430 часто рассматривается в качестве «рабочей лошади»: она широко используется как для домашней утвари, так и для деталей автомобиля. В последнее время сталь 439 используется в качестве автомобильных накладок из-за высокого содержания молибдена. Сталь 405 — в паровых турбинах, а сталь 409 — для выхлопного оборудования автомобилей. Марки сталей, содержащие около 17 % Cr (430, 434), используются в производстве посуды и для декоративных целей. В странах, где зимой на дорогах используются антиобледенительные соли, в автомобилях желательно использовать сталь 434, т. к. эта сталь имеет высокое содержание молибдена и повышенную коррозионную стойкость. Некоторые из этих марок могут содержать при высоких температурах аустенит, который превращается в хрупкий мартенсит при охлаждении до комнатной температуры, из-за чего они не подвергаются сварке. Марки 18/2 и E-Brite26-1 имеют значительно более низкое содержание углерода и содержат молибдена для повышения сопротивления питтинговой коррозии.

Стали с низким содержанием хрома и относительно высоким содержанием углерода считаются несвариваемыми. К таким сталям относится сталь 409, которая стабилизирована титаном. Титан является ферритообразующим элементом, и из-за низкого содержания углерода сталь 409 почти при всех температурах является ферритной.

Некоторые из марок сталей (436, 439, например) также содержат стабилизирующие элементы, такие как Nb, Ti и Ta. Эти стали более подходят для сварных конструкций. Стали E-Brite26-1, AL29-4-2, 446 и 444 имеют очень высокое содержание хрома и могут быть рассмотрены как суперферритные. Они имеют очень высокую коррозионную стойкость в растворах хлоридов, однако им не хватает вязкости. Стали E-Brite26-1 и AL29-4-2 являются сверхвысокочистыми по примесям внедрения.

Таблица 11.1

Химический состав зарубежных ферритных КСС [20]

Сталь	N	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Mo	Se	Nb+Ta	Ti
405	—	0,08	1,0	1,0	—	11,5–14,5	0,1–0,3	—	—	—	—
409	—	0,08	1,0	1,0	0,5	10,5–11,75	—	—	—	—	min 5C
430	—	0,12	1,0	1,0	—	16,0–18,0	—	—	—	—	—
430FSe	—	0,12	1,0	1,25	—	16,0–18,0	—	—	min 0,15	—	—
434	—	0,12	1,0	1,0	—	16,0–18,0	—	0,75–1,25	—	—	—
436	—	0,12	1,0	1,0	—	16,0–18,0	—	0,75–1,25	—	min 5C	—
439	—	0,07	0,6	1,0	0,5	17,75–18,75	0,15	—	—	—	5C – 1,0
442	—	0,20	1,0	1,0	—	18,0–23,0	—	—	—	—	—
444	0,035	0,025	1,0	1,0	1,0	17,5–19,5	—	1,75–2,5	—	*	*
446	0,250	0,20	1,0	1,5	—	23,0–27,0	—	—	—	—	—
E-Brite26-1	0,001	0,002	—	—	0,1	26,0	—	1,0	—	0,1Nb	—
AL29-4-2	0,005	0,005	0,20	0,30	2,0–2,50	28,0–30,0	—	3,50–4,20	—	—	—

* (Nb+Ti) = [0,2 + 4 (C+N)]/0,80.

11.2. Микроструктура

При комнатной температуре, ферритные нержавеющие стали имеют объемноцентрированную кубическую кристаллическую решетку с ограниченной растворимостью углерода. Вследствие этого большая часть углерода образует карбиды $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ и $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$. На рис. 4.8 приведена фазовая диаграмма Fe–Cr-сплавов.

В сталях, содержащих примерно менее 13 % Cr, при повышенных температурах может образоваться аустенит, и они, таким образом, могут иметь двухфазную структуру, состоящую из феррита и аустенита, если были недостаточно быстро охлаждены от высоких температур. Микроструктура других сталей может быть полностью ферритной до температуры плавления. И поскольку ферритные КСС не образуют аустенита при нагреве (выше 850 °C), они не подвержены упрочнению вследствие мартенситного превращения. Однако протяженность аустенитной области строго определяется химическим составом стали. Аустенитная область может быть расширена в присутствии аустенитообразующих элементов (например, C, N, Ni). В этом отношении углерод и азот являются особенно эффективными (см. рис. 4.13).

Однако для некоторых сталей (405, 429, например) все же возможно получить небольшое количество аустенита при высоких температурах, а затем сохранить двухфазную структуру при комнатной температуре. Двухфазная микроструктура может привести к определенной степени упрочнения и измельчения зерна. Так, состав 1,4003 ферритной КСС был разработан в целях получения некоторого количества аустенита при охлаждении от высоких температур и улучшения свариваемости и вязкости после сварки путем ограничения роста зерна в зоне термического влияния. Аустенит обычно образуется на границах зерен феррита, и если он превращается в мартенсит при охлаждении до комнатной температуры, то затем необходим отпуск, чтобы преобразовать мартенсит в ферритокарбидную смесь. Быстрое охлаждение необходимо для подавления образования аустенита в ЗТВ сварного шва.

11.3. Измельчение зерна

Измельчение зерна ведет к повышению предела текучести и прочности и улучшению ударных свойств. Скорость роста зерна в ферритных нержавеющих сталях выше, чем у их аустенитных аналогов. Кроме того, температура, при которой начинается рост зерна, для ферритных нержавеющих сталей ниже (порядка 600 °C), чем для аустенитных

нержавеющих сталей (порядка 900 °С). Чрезмерный рост зерна в процессе сварки ферритных сталей ухудшает их свариваемость. Присутствие карбонитридов Nb(CN) и Ti(CN) может замедлить рост зерна и повысить температуру начала его роста. Кроме того, повысить свариваемость ферритных сталей может лазерная сварка или гибридный метод с использованием сварки неплавящимся (W) электродом или плазменной сварки.

Холодная деформация с последующим отжигом может немного измельчить зерно. Но в процессе пластической деформации ферритных КСС наблюдается небольшая скорость упрочнения и резкое снижение пластичности. Поэтому ферритные стали редко используются в холоднодеформированном состоянии. Кроме того, измельчение зерна в ферритных нержавеющих сталях затруднено из-за отсутствия фазовой перекристаллизации аустенита. Однако исследователям удалось достичь мелкозернистой структуры нержавеющих сталей посредством использования дисперсных оксидов и значительной пластической деформации. Порошки железа, хрома и оксида иттрия (Y_2O_3) смешивались и измельчались механически. Размер частиц мог достигать 10–20 нм, окруженных аморфными прослойками. Обогащенный иттрием и кислородом аморфный слой и дисперсные оксиды Y_2O_3 и $YCrO_3$ могут предотвращать рост зерна при повышенных температурах. В ферритной нержавеющей стали высокой степени чистоты с 15 % Cr, дополнительно легированной стабилизирующим элементом ниобием и бором, может быть получена структура с более мелким зерном. В этом случае карбиды ниобия в ферритной КСС будут меньшего размера, а их плотность будет больше. Кроме того, в этих сталях образуется большое количество нитридов бора в виде дисперсных и многочисленных выделений, которые оказывают закрепляющее действие на границы зерен, тем самым предотвращая рост зерна. Сегрегации бора на границах зерен выполняют ту же роль. Однако дополнительное легирование бором в сочетании с часто используемым элементом титаном приводит к более грубой структуре в результате образования крупных карбидов.

Повышение прочности и твердости ферритных КСС в основном связано с хрупкостью 475 °С (рис. 11.1), образованием σ -фазы и карбидов при высоких температурах (высокотемпературное охрупчивание или чувствительность). Это снижает пластичность, ударную вязкость и коррозионную стойкость. Поэтому такие механизмы упрочнения ча-

сто рассматриваются как нежелательные. Фактически стали ферритного класса используются в охваченном состоянии, т. к. эти охрупчивающие факторы являются главным препятствием для их использования. Для высокохромистых марок сталей, содержащих примеси от среднего до высокого уровня, образование карбидов при высоких температурах (выше 1000 °С) делает их сварку затруднительной.

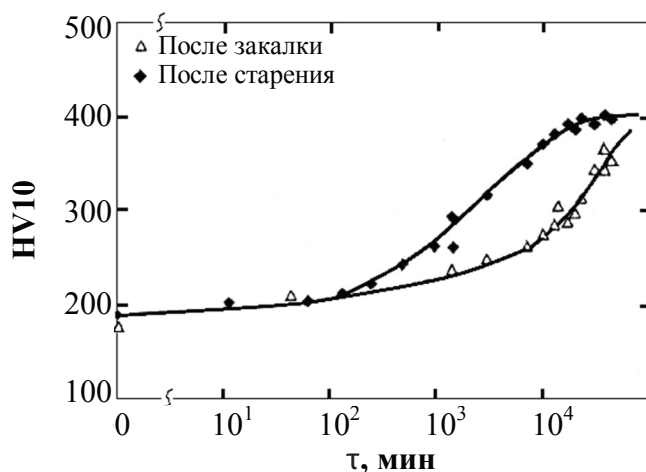


Рис. 11.1. Увеличение твердости Fe—Cr-сплава, содержащего 38 % Cr, после выдержки при 475 °С [21]

11.4. Хрупкость 475 °С

Явление хрупкости 475 °С проявляется, когда сплавы Fe—Cr нагревают в интервале 300—550 °С в течение длительного времени (как было обнаружено, ферритная фаза в дуплексных нержавеющей сталях охрупчивается при температурах до 250 °С).

11.4.1. Изменения свойств в результате охрупчивания

Увеличение твердости при 475 °С сопровождается уменьшением пластичности и ударной вязкости (рис. 11.2), причем потеря вязкости проявляется в большей степени, чем увеличение твердости. Кроме того, после продолжительного отжига, вследствие перестаривания, возрастание твердости может быть незначительным.

Из-за хрупкости 475 °С увеличиваются условный предел текучести и предел прочности. Для полностью ферритных КСС, изменения твер-

дости и предела прочности могут быть заметными только после старения при 475 °С в течение нескольких часов, в то время как деградация ударной вязкости может произойти в течение короткого времени (рис. 11.2). Для образцов с надрезом и для ферритной фазы в дуплексных нержавеющих сталях, охрупчивание может стать заметным в еще гораздо более короткие сроки. Резкое падение ударной вязкости может рассматриваться как очевидное доказательство хрупкости 475 °С. В ферритных нержавеющих сталях, в которых фаза α_{Cr} образуется в результате зарождения и роста, падение вязкости связывается с закреплением дислокаций частицами α_{Cr} . В 38 %-х ферритных КСС, в которых протекает спинодальный распад, снижения ударной вязкости приписывается чрезвычайно мелким Cr–C- или Cr–N-кластерам, которые могут уменьшить подвижность дислокаций при высокой скорости деформации.

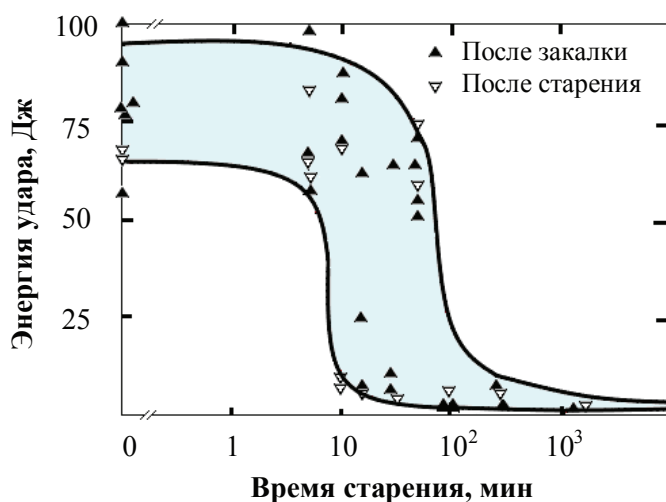


Рис. 11.2. Изменение V-ударной вязкости в Fe–Cr-сплаве, содержащем 38 % Cr, после выдержки при 475 °С [21]

Кроме потери пластичности и ударной вязкости, отмечается и снижение коррозионной стойкости. В стали МА956, например, хрупкость 475 °С понижает сопротивление питтинговой коррозии, в отличие от общей коррозии. С той же проблемой ферритной фазы сталкиваются и в дуплексных КСС. На рис. 11.3 показано, что, в результате протекания отжига при 475 °С, сталь постепенно становится более хруп-

кой (транскристаллитное разрушение). Плоскостью скола в основном является плоскость $\{110\}$, но иногда плоскости $\{102\}$, $\{314\}$ и $\{131\}$ также участвуют в этом процессе.

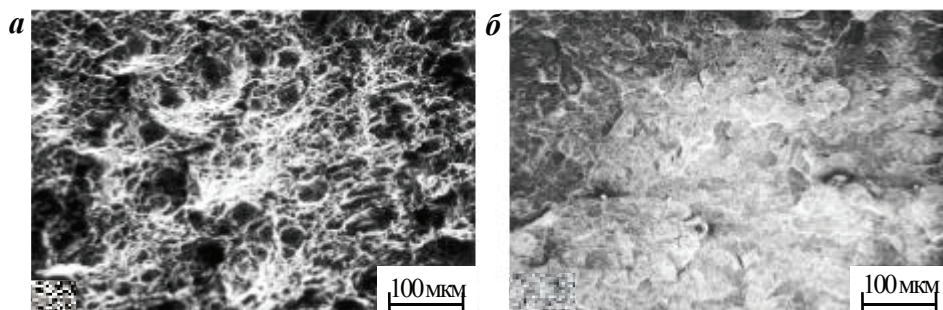


Рис. 11.3. Фрактография ферритной фазы в дуплексной нержавеющей стали 2205 после выдержки при 475 °С в течение 2 ч (а) и 64 ч (б) [22]

В настоящее время считается, что хрупкость 475 °С вызывается образованием когерентных выделений вследствие ограниченной взаимной растворимости компонентов в системе Fe—Cr ниже 550 °С (см. рис. 4.8). Общепринято, что в системе, которая состоит из двух регулярных твердых растворов (*A* и *B*), имеющих положительную теплоту смешивания, существует критическая температура, выше которой они полностью смешиваются. В то же время ниже критической температуры система будет представлять собой смесь двух твердых растворов, которые обогащены *A*- и *B*-растворами соответственно. Сплавы системы Fe — Cr можно считать примером такой системы твердых растворов, образующихся в соответствии с теплотой и энтропией смешения, полученной О. Кубашевским и Т. Г. Чартом.

Кроме того, температура и состав сплава также влияют на способ образования обогащенного хромом α_{Cr} -твердого раствора. В зависимости от содержания хрома, когерентные частицы α_{Cr} могут образоваться либо путем спинодального распада, либо в результате классического зарождения и роста. Сплавы, содержащие менее 18 % Cr, вряд ли распадаются спинодально.

11.4.2. Изменение структуры при хрупкости 475 °С

Когерентные выделения были впервые выявлены как немагнитные частицы с высоким содержанием хрома (61–83 %) в стали с 28,5 % Cr,

которая была отожжена при 475 °C в течение 1–3 ч. Эти частицы имели ОЦК-решетку и период решетки — около 0,2877 нм. Морфология обогащенных железом выделений α_{Fe} такова, что они могут иметь либо сферическую, либо пластинчатую форму.

Вследствие того что обогащенные хромом и железом ферриты имеют близкие периоды решетки: у α_{Cr} — 0,2885 нм и у α_{Fe} — 0,2866 нм — и одну и ту же кристаллическую структуру, установление причины хрупкости 475 °C может быть затруднительно, если вообще такое возможно общепринятыми методами, как оптическая металлография и рентгеноструктурный анализ. Вот почему явление охрупчивания при 475 °C оставалось неуловимым в течение длительного времени.

Первые исследователи ошибочно связывали его с ранними стадиями образования σ -фазы и примесями по границам зерен. Предполагалось, что хрупкость 475 °C связана с когерентной промежуточной фазой, которая преобразуется в сплав Fe—Cr в σ -фазу при нагреве (α -фаза → когерентная промежуточная фаза → σ -фаза). Тем не менее эта гипотеза была несовместима с результатами, полученными Э. Гудремоном после нагрева некоторых Fe—Cr-сплавов в интервале температур 600–900 °C. Они показывали что присутствие в сплавах σ -фазы не сопровождалось упрочнением, в то время как после нагрева сплавов при температуре 400–550 °C имело место значительное упрочнение. Предположение, что выделение примесей приводит к охрупчиванию 475 °C, было также опровергнуто, потому что даже очень чистые сплавы могли подвергаться охрупчиванию. Атомное упорядочение или образование упорядоченной сверхструктуры вблизи составов Fe_3Cr , FeCr и FeCr_3 также рассматривалось как причина хрупкости 475 °C. Однако эксперименты, использующие чувствительную нейтронно-дифракционную технику, не позволили получить очевидные доказательства, подтверждающие данную гипотезу.

Снижение пластичности, вязкости и коррозионной стойкости, связанное с хрупкостью 475 °C, может быть устранено путем нагрева охрупченного материала выше 550 °C в течение достаточно длительного периода времени. Так, выдержки при 593 °C в течение 1 ч было достаточно для устранения хрупкости, тогда как при 538 °C это требуется 1000 ч выдержки.

Кинетика охрупчивания 475 °C изменяется путем легирования. Было обнаружено, что Cr, Ti, Nb, Si, Al, Mo, Cu и P ускоряют хрупкость, тог-

да как марганец оказывает противоположное влияние. Однако никель, как было установлено, может либо ускорять, либо замедлять хрупкость 475 °С в зависимости от его содержания. Пластическая деформация способствует процессу охрупчивания. Выявлен замедляющий эффект атомов внедрения углерода и азота на охрупчивание.

11.5. Выделение σ -фазы

В соответствии с диаграммой состояния Fe—Cr (см. рис. 4.8), интерметаллидная σ -фаза может находиться в сплавах, содержащих как минимум 20 % Cr. Она образуется при нагреве выше 600 °С. В полностью ферритных КСС для ее выделения требуется сравнительно много времени (сотни часов). Тем не менее σ -фаза была обнаружена в зоне термического влияния сварного шва стали 444, содержащей титан и ниобий, которые, как известно, способствуют образованию этой фазы. В то же время в дуплексных или ферритных КСС, содержащих небольшое количество аустенита, эта интерметаллидная фаза может образовываться очень быстро.

Кроме σ -фазы, в сталях ферритного класса образуются и другие охрупчивающие интерметаллидные фазы. Это χ -фаза и фаза Лавеса, которые образуются примерно в том же температурном режиме, что и σ -фаза.

11.6. Высокотемпературное охрупчивание

При нагреве выше 950 °С и охлаждении до комнатной температуры, высокохромистые ферритные КСС, содержащие элементы внедрения, теряют свою пластичность и коррозионную стойкость. Поскольку нагрев до 950 °С часто применяется и может иметь место при сварке и в литейных процессах, постольку это явление — существенное препятствие в использовании ферритных сталей, особенно для выплавленных на воздухе марок.

Интересно отметить, что влияние нагрева при отжиге на аустенитные и ферритные КСС противоположно. Для ферритных сталей стойкость к коррозии ухудшается, если их нагреть выше 950 °С и охладить не очень быстро. Если ферритные стали затем отжечь при температуре между 700 и 850 °С, их стойкость к коррозии будет восстановлена. Напротив, когда аустенитные нержавеющие стали отжигают между 700 и 850 °С, они теряют свою коррозионную стойкость из-за выделения карбидов. Однако, если их повторно нагреть до температуры

выше 950 °С, их стойкость к коррозии восстанавливается благодаря растворению карбидов.

11.6.1. Теории охрупчивания ферритных КСС

Для объяснения хрупкости и потерь устойчивости к коррозии при нагревании выше 950 °С, в 1950-х гг. были выдвинуты различные теории. К ним относятся теории формирования когерентных кластеров и образования мартенсита. В первой теории было выдвинуто предположение, что, при охлаждении от 950 °С, атомы углерода, которые растворены в пересыщенной ферритной матрице, могут образовывать когерентные кластеры (вместо карбидов). Эти когерентные кластеры могут упрочнить матрицу. Последующий отжиг при температуре между 700 и 800 °С будет способствовать тому, чтобы атомы углерода образовывали карбиды, заменяя когерентные кластеры и провоцируя отпускную хрупкость. Согласно второй теории мартенситного превращения, предположили, что области с повышенным содержанием углерода превращаются при нагреве в аустенит, который претерпевает мартенситное превращение при охлаждении. Это делает ферритную нержавеющую сталь хрупкой. При повторном нагреве в интервале 700–800 °С, игольчатый мартенсит распадается на феррит и карбиды, что приводит к устранению хрупкости.

Образование аустенита использовалось также для объяснения потери коррозионной стойкости. Так высокотемпературный, обогащенный углеродом аустенит распадается с образованием карбидов железа на границе раздела феррит–аустенит, что может снижать сопротивление коррозии. Восстановление коррозионной стойкости при нагревании около 750 °С приписывалось превращению карбидов железа в карбиды хрома, противостоящие химическому растворению, за счет чего сталь может стать устойчивой к МКК. Предполагалось также, что межзеренное разрушение происходит по пограничному аустениту из-за низкого содержания в нем хрома и высокого содержания углерода. Но основанием для дискуссии по данной гипотезе было то, что ферритные нержавеющие стали, прошедшие термическую обработку, которая могла бы предотвратить образование аустенита после высокотемпературной выдержки, все же были подвержены межкристаллитной коррозии. Тогда было выдвинуто предположение, что напряжения в непосредственной близости от карбидов и нитридов приводят к коррозии прилегающей к ним матрицы. И поэтому восстановление коррозион-

ной стойкости стали при повторном нагреве в интервале 650–815 °С приводило к устранению этих напряжений.

11.6.2. Роль межзеренных карбидов

Межкристаллитная коррозионная стойкость

Хотя было выдвинуто несколько теорий, для объяснения потери коррозионной стойкости ферритных КСС, вызванной высокотемпературной выдержкой, наиболее широко распространенной в настоящее время является теория обеднения хромом, предложенная Э. Бейном. По этой теории предполагается, что предпочтительное образование карбидов, нитридов и карбонитридов по границам зерен приводит к обеднению хромом окрестностей этих выделений. Таким образом, если ферритная сталь нагрета выше 950 °С, но не охлаждена достаточно быстро, межзеренная коррозия происходит вследствие выделения карбидов. Сталь в этом случае сенсibilизирована. Когда сенсibilизированная сталь повторно нагрета в интервале температур 700–950 °С, обедненные хромом области пополняются за счет ускорения его диффузии. Таким образом, сопротивление коррозии однажды обедненных хромом областей и устойчивость материала к межкристаллитной коррозии восстанавливается даже при наличии все еще присутствующих карбидов. Следует отметить, что в интервале 700–950 °С выделение карбидов также может иметь место. Но при их образовании атомы хрома диффундируют в обедненные окрестности вблизи частиц почти мгновенно, выравнивая состав и обеспечивая их коррозионную стойкость. Интересно отметить, что ферритная сталь с 16 % Cr, содержащая 0,040 % C и 0,032 % N, была сенсibilизирована после отжига на твердый раствор при 1160 °С, но ее потенциал питтингообразования был высоким. Однако, после выдержки 800 °С в течение 10 мин, потенциал питтинговой коррозии (ПК) стал очень низким, хотя сопротивление МКК было частично восстановлено. Таким образом, нет прямого соотношения между сенсibilизацией и потенциалом ПК.

Таким образом, кроме того, что ферритная КСС является материалом с низким содержанием элементов внедрения, она должна охлаждаться достаточно быстро после высокотемпературной выдержки выше 950 °С (выше этой температуры, карбиды и нитриды растворяются в твердом растворе). Следовательно, углерод и азот будут переводиться в твердый раствор. Если сталь повторно нагревается в интервале 500–950 °С, выделение карбидов и нитридов может привести

к уменьшению пересыщения матрицы. В интервале 700 и 950 °С выделение сопровождается быстрым перераспределением хрома в окрестностях выделений и МКК не происходит, хотя межзеренные выделения присутствуют. В то время как в диапазоне 500–700 °С диффузия атомов хрома не является эффективной, и поэтому области обедненные хромом могут оставаться поблизости от выделений. Поэтому сталь должна быть выдержана в этом диапазоне температур достаточно долго, чтобы сопротивление коррозии восстановилось. Важно понимать, что, когда уровень содержания углерода и азота в стали высокий, охрупчивание может все еще иметь место, даже если охлаждение было быстрым, т. к. в пересыщенной ферритной матрице могут образоваться кластеры атомов углерода и азота.

Охрупчивание

Относительно влияния межзеренных карбидов на охрупчивание были выдвинуты разные точки зрения. Дж. Демо рассмотрел влияние термической обработки на пластичность ферритных нержавеющей сталей, имеющих различный уровень содержания атомов внедрения. У нержавеющей стали 446, имеющей высокое содержание этих атомов после гомогенизирующей обработки при 1100 °С и последующей закалки в воде, пластичность ухудшилась. Тем не менее та же сталь, которая была медленно охлаждена, не потеряла пластичности. В то же время вязкость стали с низким уровнем атомов внедрения не изменилась. Фрактографические исследования показали, что медленно охлажденная сталь обнаруживает межзеренный скол с локализованной деформацией и удлинение зерна. Кроме того, пластичность закаленной в воде стали (хрупкая) была восстановлена после отжига при 850 °С, хотя межзеренные карбиды все еще присутствовали. Стало ясно, что межзеренные карбидные или нитридные выделения не оказывают неблагоприятного воздействия на пластичность. Вместо этого было предположено, что выделения, которые образовались внутри зерна (на дислокациях) закаленной в воде стали, ответственны за падение пластичности. Проведенные ПЭМ-исследования не выявили внутризеренных выделений в пластичной охлажденной на воздухе стали, в то время как в хрупкой закаленной стали они были повсюду. Таким образом, закаленная в воде сталь охрупчивается за счет ограничения подвижности дислокаций, поскольку охлажденная на воздухе сталь не содержит внутризеренных выделений в связи с тем, что атомы углерода и азота имеют больше времени для диффузии к границам

зерен (которые имеют более высокую энергию, чем дислокации) и для образования на них выделений.

В работе [20] отмечается, что выделения карбидов или нитридов на границах зерен ответственны за снижение пластичности после высокотемпературной выдержки. По данной теории, пограничные выделения могут снижать эффективную поверхностную энергию трещины и таким образом провоцировать разрушение сколом и хрупкость.

Хотя существуют различные точки зрения на роль межзеренных карбидных выделений, обе точки зрения, приведенные выше, сходились в том, что снижение пластичности ферритных КСС после высокотемпературной выдержки зависит от уровня содержания атомов внедрения (C, N и O). Отмечалось при этом, что общий уровень (C + N), который может быть допущен без ущерба для свариваемости ферритных нержавеющей сталей, уменьшается с увеличением содержания хрома, но должен быть несколько выше допустимого уровня при увеличении содержания хрома для устойчивости к МКК.

Кроме того, что атомы внедрения приводят к охрупчиванию и коррозии, они также оказывают сильное влияние на чувствительность к надрезу ферритных КСС. Так, в отожженном состоянии они чувствительны к надрезу, а с повышением температуры чувствительность постепенно уменьшается. Таким образом, в жестких условиях формирования целесообразно предварительно нагреть ферритные нержавеющей стали (особенно с высоким содержанием атомов внедрения) для уменьшения чувствительности к надрезу.

11.7. Стали с низким содержанием атомов внедрения

Хорошие ферритные нержавеющей стали должны иметь высокую коррозионную стойкость и пластичность как в сварном соединении, так и в отливке, поэтому атомы внедрения в них должны быть на низком уровне. В настоящее время используются три способа для снижения их содержания.

Первый способ заключается в производстве чистой стали с помощью таких методов, как кислородно-аргоновая плавка, аргоно-кислородная с вакуумно-кислородной десульфуризацией (AOD-VOD) и очистка электронным лучом. Среди этих трех методов чистота сталей, полученная посредством последнего способа, является наиболее высокой. В стали с 25 % Cr возможен общий уровень (C + N + O) ниже, чем 0,0050 %. При этом методе высокое соотношение поверхности к объему расплав-

ленного металла, находящегося под воздействием высокого вакуума (10^{-1} Па или менее), сохраняется дольше. Когда расплавленный металл стекает на под печи, тогда при использовании электронного луча в его локализованных областях достигается интенсивный нагрев (более 3000 К), который испаряет загрязняющие примеси, что делает сталь чистой. Фактически даже тугоплавкие элементы, такие как ниобий, вольфрам и тантал, могут быть расплавлены с помощью этого метода.

Вторым способом снижения содержания углерода и азота является легирование сильными карбидообразующими элементами, таким как Ti, Nb, Ta и Zr. Этот метод известен как стабилизация, а вышеупомянутые элементы называются стабилизирующими. Последние необходимо добавлять в достаточных количествах для того, чтобы связать большую часть углерода и азота для стабилизации твердого раствора. Например, предложили, чтобы минимальное содержание титана было в 5 раз больше суммарного содержания углерода и азота, т.е. $\% \text{Ti} = 5 \cdot (\% \text{C} + \% \text{N})$. Однако обнаружили, что эта формула нуждается в модификации с большим упором на важность азота (хотя это исследование проводилось на аустенитной КСС, оно может быть использовано в качестве справки для сталей ферритного класса).

Такие методы, как AOD-VOD, достаточно дорогие и требуют сложного оборудования, поэтому стабилизация используется чаще.

Иногда добавление стабилизирующих элементов может приводить к обратным результатам. Например, ниобий является эффективным в снижении температуры хрупко-вязкого перехода в Fe—Cr-сплавах, подвергнутых высокотемпературной выдержке, хотя он снижает ударную вязкость сталей в отожженном состоянии. Слишком большое содержание титана отрицательно влияет на поведение отожженной ферритной КСС при ударном воздействии, а нитрид TiN может ухудшить качество поверхности. Кроме того, добавление стабилизирующих элементов должно быть выбрано тщательно в соответствии с тем, в какой среде сталь будет работать. Например, стабилизированные титаном ферритные стали склонны к межкристаллитной коррозии в высокоокислительной среде, а стабилизированные ниобием стали не подвержены. Кроме того, титан может связать серу и кислород, в то время как ниобий не имеет высокого сродства к этим примесям. И хотя стабилизирующие элементы необходимо добавлять в количествах, достаточных для того, чтобы быть эффективными в снижении температуры $T_{\text{хр}}$, слишком большое их содержание может снизить вязкость стали.

Третий способ достижения хорошей пластичности в состоянии после сварки состоит в легировании небольшим количеством Cu, Al и V, чьи атомные радиусы отличаются от атомного радиуса железа ферритной матрицы меньше, чем на 15 %. Этот процесс известен как пластифицирование. Хорошая пластичность в состоянии после сварки может быть достигнута даже при относительно высоком содержании атомов внедрения. Например, в присутствии пластифицирующих элементов, сплавы Fe—Cr, содержащие 35 % Cr, обладают хорошей пластичностью в состоянии после сварки при уровне элементов внедрения 0,025 %, в то время как без пластифицирующих элементов их уровень должен быть ниже 0,0015 %.

Хотя в результате снижения суммарного содержания атомов внедрения достигается повышение вязкости, коррозионной стойкости, пластичности и свариваемости, прочность стали уменьшается. Кроме того, отсутствие углерода и азота затрудняет измельчение зерна, потому что трудно получить карбонитриды Ti(CN) и Nb(CN), которые препятствуют движению границ зерен (росту зерна).

Глава 12. Аустенитные КСС

12.1. Основные типы аустенитных сталей

Наиболее широко используемыми из аустенитных КСС являются стали из серии AISI 300 системы сплавов Fe — Cr — Ni (табл. 12.1). Марка, содержащая около 18 % Cr и 8 % Ni (часто называемая 18—8), может быть рассмотрена в качестве основы для сталей этой серии. Вследствие достаточно высокой цены на никель, использование его замены азотом и марганцем является в настоящее время обычной практикой. Серия 200 основана на системе Fe — Cr — Mn-сплавов. Ввиду растущей популярности высокоазотистых сталей, низконикелевые или безникелевые аустенитные АККС выделены в отдельный класс. В целом, аустенитные стали обладают хорошими коррозионной стойкостью, механическими свойствами и технологичностью.

В серии 300 сталь 301 (17Cr—7Ni) обладает хорошей технологичностью и возможностью упрочнения холодной пластической деформацией вследствие деформационно-индуцированного мартенситного превращения.

Таблица 12.1
Химический состав зарубежных аустенитных КСС* [20]

Сталь	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	P	S	Ti
201	16–18	3,5–5,5	–	5,5–7,5	≤ 0,25	0,15	1,00	0,045	0,015	–
201L	16–17	3,5–5,5	–	6,0–8,0	≤ 0,20	0,030	1,00	0,045	0,015	–
202	17–19	4,0–6,0	–	7,5–10,0	≤ 0,25	0,15	1,00	0,045	0,015	–
204C	16,0–18,0	2,00	1,00	6,5–8,5	≤ 0,30	0,10	2,00	0,040	0,030	–
301	16–18	6–8	–	≤ 2,0	≤ 0,10	0,15	≤ 1,00	≤ 0,045	≤ 0,03	–
302	17–19	8–10	–	≤ 2,0	≤ 0,10	0,15	≤ 0,75	≤ 0,045	≤ 0,03	–
304	17,5–19,5	8–10,5	–	≤ 2,0	≤ 0,10	0,07	≤ 0,75	≤ 0,045	≤ 0,03	–
304L	17,5–19,5	8–12	–	≤ 2,0	≤ 0,10	0,03	≤ 0,75	≤ 0,045	≤ 0,03	–
309	22–24	12–15	–	≤ 2,0	–	0,20	≤ 0,75	≤ 0,045	≤ 0,03	5 (C+N)–0,70
309S	22–24	12–15	–	≤ 2,0	–	0,08	≤ 0,75	≤ 0,045	≤ 0,03	
316	16–18	10–14	–	≤ 0	≤ 0,10	≤ 0,08	≤ 0,75	≤ 0,045	≤ 0,03	
316L	16–18	10–14	–	≤ 2,0	≤ 0,10	≤ 0,03	≤ 0,75	≤ 0,045	≤ 0,03	
316LN	16–18	10–14	2–3	≤ 2,0	0,10–0,16	≤ 0,03	≤ 0,75	≤ 0,045	≤ 0,03	
316Ti	16–18	10–14	2–3	≤ 2,0	≤ 0,10	≤ 0,08	≤ 0,75	≤ 0,045	≤ 0,03	

* В сталях с буквой L в конце марки — низкое содержание углерода; LN — то же, но присутствует азот; S — пониженное содержание углерода по сравнению с базовой сталью.

Стали 302 и 304 содержат большее количество легирующих элементов. Сталь 304 особенно широко используется при высоких температурах. Содержание никеля делает сталь 305 даже более стабильной, чем сталь 304. Стали 309, 310 и 314 также предназначены для применения при высоких температурах. Стали 316 и 317, вследствие высокого содержания легирующих элементов, имеют хорошую устойчивость к коррозии и высокотемпературную прочность.

12.2. Микроструктура

При содержаниях $\text{Cr} > 16\%$, равновесная структура сталей при комнатной температуре должна быть полностью ферритной (см. рис. 4.8), если к материалу не добавлены другие аустенитообразующие легирующие элементы, такие как Ni, Mn, C и N. Более экономно легированные стали из серии 300 (системы Fe — Cr — Ni) могут содержать феррит при повышенных температурах. В то же время высоколегированные стали из этой серии обычно полностью аустенитные. Тем не менее неоднородность в исходно литом состоянии стали может привести к появлению феррита в некоторых участках структуры.

Наличие ферритообразующих элементов, таких как молибден, титан, может также привести к образованию феррита в окончательной микроструктуре. Поэтому, в присутствии этих элементов, содержание никеля должно быть соответственно увеличено.

Для сплавов, подвергнутых сварке, прогнозирование фазового равновесия чаще всего делается с помощью диаграммы Шеффлера или Делонга. Прогнозирование фазового равновесия описано в разд. 4.2.3.

12.3. Метастабильные аустенитные стали

Наличие мартенсита деформации в метастабильных аустенитных сталях может вызвать множество проблем, таких как замедленное разрушение деталей из аустенитных сталей после глубокой вытяжки. Однако деформационно-индуцированный мартенсит может также повысить скорость упрочнения и поэтому быть полезным при формировании деталей.

Образование мартенсита деформации (α') связано с полосами сдвига, которые являются плоскими дефектами, ассоциирующимися с пересечением дефектов упаковки в плоскости $\{111\}_\gamma$. В зависимости от характера пересечения могут образовываться двойники, ϵ -мартенсит или пакеты дефектов упаковки. Двойники образуются, когда дефекты упаковки пересекают параллельные плоскости $\{111\}$, в то время как

ε -мартенсит возникает, если пересечение дефектов упаковки происходит на пересекающихся плоскостях $\{111\}$. Пакеты дефектов упаковки возникают из-за случайных (нерегулярных) пересечений.

Места образования α' -мартенсита, изменения маршрутов, моделирование образования, эмпирические выражения для оценки устойчивости аустенита к мартенситному превращению и методы определения α' -мартенсита — все это было исследовано в последнее время. И хотя эти вопросы были изучены во множестве работ, недавние исследования привели к более глубокому пониманию сути процесса и критическому пересмотру прежних результатов.

12.3.1. Зарождение мест и маршрут образования α' -мартенсита

Общепринято считать, что пересечения ε -мартенситных кристаллов может служить местами зарождения α' -мартенсита. Например, Т. Крумл и др. [23] наблюдали, что α' -мартенсит образуется на пересечениях ε -мартенсита при следующих ориентационных соотношениях:

$$\{111\}_{\gamma} || \{0001\}_{\varepsilon} || \{110\}_{\alpha'} <110>_{\gamma} || <2110>_{\varepsilon} || <111>_{\alpha'}.$$

Модель зарождения α' -мартенсита при пересечении ε -мартенситных кристаллов была получена сравнительно недавно К. Спенсером [24] (рис. 12.1).

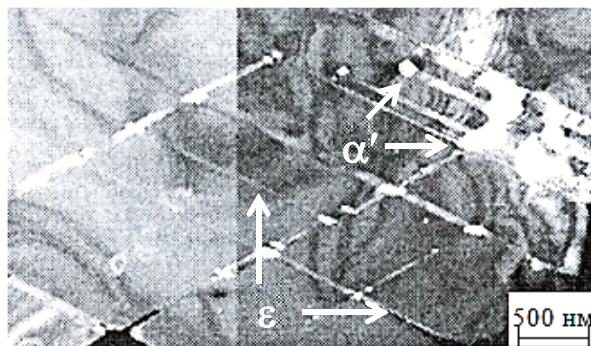


Рис. 12.1. Образование α' -мартенсита на пересечениях кристаллов ε -мартенсита (электронно-микроскопическое изображение) [24]

В то же время недавнее исследование [25] показало, что α' -мартенсит способен образоваться и в единичном кристалле ε -мартенсита (вместо зарождения на пересечении двух ε -мартенситных пластин) при высокой скорости деформации (рис. 12.2). Исследования на просвечиваю-

шем электронном микроскопе показали [26], что α' -мартенсит может образоваться и в единичной полосе сдвига в стали 304LN при низких скоростях деформации. Эти ПЭМ-исследования представили доказательства того, что тройные стыки и пересечение полос сдвига с границей зерна также могут выступать в качестве центров зарождения α' -мартенсита. Что касается маршрутов превращений, были предложены два — $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ и $\gamma \rightarrow \alpha'$ — как возможные. Было показано [26, 27], что для стали 304LN возможны оба пути превращения.

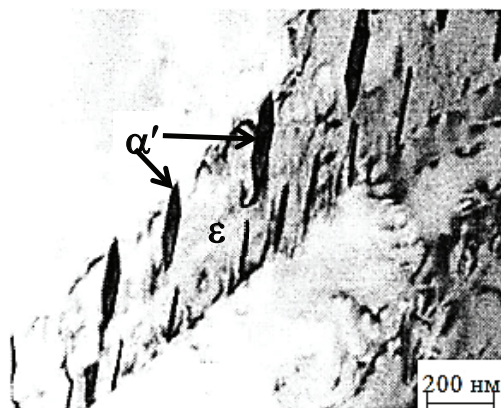


Рис. 12.2. Образование α' -мартенсита в единичном кристалле ϵ -мартенсита в стали 304L под действием ударной деформации [25]

Согласно маршруту $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ ϵ -мартенсит выступает в роли предшественника α' -мартенсита. Этот маршрут превращения применим также для высокоазотистой КСС. Исследование И. В. Киреевой и Ю. И. Чумлякова [28] показало, что образовавшийся при предварительной криогенной температуре (-196°C) деформации ϵ -мартенсит может вызвать образование α' -мартенсита при комнатной температуре в аустенитной стали Cr17Ni12Mn2Si0,75, который обычно не образуется в ней при комнатной температуре. Это исследование подтверждает представление о том, что ϵ -мартенсит может образоваться как предшественник α' -мартенсита. Однако Р. Хедстром и др. [29] рассматривают данный механизм превращения как маловероятный и предполагают, что зародыши α' -мартенсита сначала образуются на дислокационных скоплениях. По мере того как их число достигает определенного значения, образование новых зародышей будет запаздывать или подавляться, но те, которые уже образовались, будут быстро расти в автокатали-

тическом режиме, приводя к ступенчатому характеру превращения. В работе К. Спенсера [30] показано, что маршрут превращения на самом деле зависит от температуры деформации, которая определяет, может или не может ε -мартенсит выступать в качестве предшественника α' -мартенсита.

Кроме ε -мартенсита, местами зарождения α' -мартенсита могут быть также пересечения деформационных двойников и полос сдвига [31], пересечения ε -мартенсита и полос скольжения или двойников и границ зерен [30]. Так, при холодной пластической деформации (ХПД) прокаткой со степенью $e = 0,8$, в структуре высокоазотистой (0,8 % N) аустенитной стали P2000 на пересечении двойников образуются единичные кристаллы α' -мартенсита [32] (рис. 12.3).



Рис. 12.3. ПЭМ-структура аустенита после ХПД ($e = 0,8$):
образование α' -мартенсита деформации [32]

Электрохимическими исследованиями питтинговой коррозии в этой же работе показано, что, при степенях деформации $e = 0,2...0,8$, а также при последующем старении при 500°C , все кривые питтинговой коррозии практически совпадают, не выявив нарушения пассивного состояния стали P2000 вплоть до значения потенциалов $E_b = 1,35...1,40\text{ В}$.

12.3.2. Факторы, влияющие на мартенситное превращение

На мартенситное превращение в метастабильных аустенитных сталях могут повлиять такие факторы, как направленность нагрузки, внешние поля, размер зерна и т. д.

Анализ поведения монокристаллов при превращении показал [27], что мартенситное превращение является ориентационно-зависимым. С использованием 3D-рентгеновской дифракции исследовано [29] $\gamma \rightarrow \epsilon$ -мартенситное превращение *in situ* отдельных зерен в поликристаллической стали 301. Показано, что $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращение протекает в очень локальном объеме. Из 47 исследованных зерен только одно с самым высоким фактором Шмида для системы скольжения $\{111\} \langle 121 \rangle$ подвергалось $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращению на уровне деформации растяжением 5 %.

Было также показано [31], что размер зерна влияет на образование α' -мартенсита, в более крупных зернах образуется большее количество кристаллов α' -мартенсита.

Скорость деформации влияет на превращение аустенита в мартенсит посредством адиабатического нагрева, кроме того, скорость деформации влияет как на начальный уровень деформации, так и на объемную долю α' -мартенсита. Используя искусственную нейронную сетку, Х. Мирзадех и А. Найяфизадех [33] пришли к выводу, что увеличение скорости деформации снижает количество α' -мартенсита в структуре стали.

Установлено также [27], что под влиянием внешнего магнитного поля образование α' -мартенсита ускоряется.

Недавнее детальное исследование К. Спенсера на просвечивающем электронном микроскопе [30] выявило, что температура, при которой деформируется сталь, оказывает влияние на маршрут и кинетику превращения и это также влияет на пространственное распределение мартенсита.

12.3.3. Влияние мартенсита на механические свойства

Присутствие ϵ -мартенсита, как и α' -мартенсита, может привести к упрочнению. В стали 304, появление ϵ -мартенсита приводит к быстрому снижению скорости деформационного упрочнения, но, как только образуется α' -мартенсит, скорость упрочнения повышается [34]. Считается, что равномерное распределение ϵ -мартенсита, образованного при высокоскоростной деформации, повышает пластичность в супераустенитной стали S31254. При образовании ϵ -мартенсита, разрушение в процессе кавитационной эрозии, а также замедленного разрушения затухает, т. к. часть разрушающей энергии расходуется на $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращение [35, 36].

Не только наличие деформационно-индуцированного мартенсита влияет в значительной степени на свойства метастабильных аустенит-

ных КСС, но и превращения в нем, которые имеют место при старении, могут оказать большое влияние [37]. Авторы работы установили, что деформационное старение, в результате которого атомы углерода сегрегируют на дислокациях, увеличивает предел текучести в деформационно-индуцированном мартенсите аустенитных сталей.

12.3.4. Методы определения α' -мартенсита

Разработаны различные методики выявления α' . В 1990-х гг. было установлено, что акустическая эмиссия (АЭ) хорошо коррелирует с количеством α' -мартенсита, который образуется в аустенитной стали 304, деформированной в разной степени, этот метод может даже выявить предвыделения мартенсита. Недавно установлено [38], что возможно классифицировать сигналы АЭ, используя метод алгоритма k -средних, на три основные группы, которые соответственно ассоциируются с движением дислокаций, концентрацией напряжений и мартенситным превращением. Метод позволил четко идентифицировать АЭ сигналы, вызванные мартенситным превращением.

Изменение магнитных свойств за счет формирования α' -мартенсита также полезно для его определения. Высокая точность SQUID-магнитометра делает полезным этот метод для определения температуры обратного превращения α' -мартенсита [39]. Возможность точного определения этой температуры имеет значение в том смысле, что обратное превращение, часто используется для измельчения зерна в метастабильных КСС.

Магнитные свойства, такие как коэрцитивная сила и магнитная проницаемость, ассоциирующиеся с петлей магнитного гистерезиса, часто используются для обнаружения α' -мартенсита [40]. Размер, форма и распределение α' -мартенсита влияют на коэрцитивную силу. Исследователи пришли к выводу, что коэрцитивная сила более чувствительна, чем магнитный шум Баркгаузена (MBN) для характеристики упрочнения аустенитных сталей под влиянием α' -мартенсита. Показано [41], что использование малой петли магнитного гистерезиса, специальных магнитных испытаний и их комбинации может быть даже более эффективным для определения α' -мартенсита, поскольку такие магнитные свойства, как относительная коэрцитивная сила, определяются более точно.

Показана [42] также полезность вихревых токов для определения количества непревращенного аустенита в холоднокатаных метастабиль-

ных аустенитных КСС и установлено, что вихревой ток не чувствителен к размеру зерна, остаточным напряжениям и твердости.

12.3.5. Стабильность аустенита

Мартенситное превращение в аустенитных КСС может иметь место под действием пластической деформации или охлаждения. В то время как в предыдущем разделе было показано, что такие факторы, как скорость деформации, напряженное состояние и др., могут влиять на это превращение, можно доказать, что наиболее эффективным фактором является состав стали.

На протяжении многих лет достаточно тщательно изучалось влияние многих обычно используемых легирующих элементов на стабильность аустенита, и в литературе изобилуют эмпирические выражения по оценке устойчивости аустенитных сталей к мартенситному превращению. В этом разделе будут показаны старые и новые подходы.

Температура M_H

Температура M_H является очень важным параметром для оценки стабильности аустенита к мартенситному превращению, и на нее влияет ряд таких факторов, как химический состав стали, размер зерна, структурные дефекты, напряженное состояние, наличие уже существующего мартенсита, и т. д. Среди этих факторов влияние, оказываемое на сталь ее химическим составом, вызывало и вызывает наибольший интерес.

Для серии сталей 300 в 1950-х гг. исследователи предложили эмпирические уравнения для оценки M_H , которое было улучшено путем учета влияния молибдена. Уравнение, улучшенное К. Хаммондом, которое применимо только внутри узкой области составов, выглядит как

$$M_H(K) = 1578 - 41,7Cr - 61,1Ni - 33,3Mn - 27,8Si - \\ - 36,1Mo - 1667(C+N)$$

Многочисленные исследования были направлены на учет влияния большего количества легирующих элементов и расширение применимой области составов в эмпирической формуле. В результате последних исследований [43], использующих регрессионный анализ большого количества литературных данных, была предложена эмпирическая формула для оценки температур ε - и α '- мартенситных превращений в аустенитных сталях. Следует отметить, что некоторые из сталей, используемые для исследования, вообще не содержали хрома. Однако те же авторы применили эти выражения и для коррозионно-стойких

аустенитных сталей. Мартенситное превращение они проанализировали на основе критического напряжения сдвига (CSS), необходимого для инициирования превращения и зависящего от энергии дефектов упаковки и прочности аустенитной фазы, которые определяются химическим составом стали.

$$M_H (K) = A_3 - 199,8(C+1,4N) - 17,9Ni - 21,7Mn - 6,8Cr - 45Si - \\ - 55,9Mo - 1,9(C+1,4N)(Mo+Cr+Mn) - \\ - 14,4[(Ni+Mn)(Cr+Mo+Al+Si)]^{1/2} - 410$$

$$M_{\epsilon H} (K) = A_{\epsilon} - 710,5(C+1,4N) - 18,5Ni - 12,4Mn - 8,4Cr + 13,4Si - \\ - 1,6Mo - 22,7Al + 11,6(C+1,4N)(Mo+Cr+Mn) - \\ - 3,7[(Ni + Mn)(Cr + Mo + Al + Si)]^{1/2} + 277$$

Из данных выражений следует, что некоторые элементы (например, кремний) могут иметь совершенно противоположное воздействие на образование ϵ -мартенсита и α' -мартенсита.

Еще большее количество элементов было включено в выражение, полученное с помощью термодинамического подхода,

$$M_H (^{\circ}C) = 545 - 330C + 2Al + 7Co - 14Cr - 13Cu - 23Mn - 5Mo - \\ - 4Nb - 13Ni - 7Si + 3Ti + 4V + 0W$$

Это уравнение было подтверждено авторами работы [44], которые адаптировали его для разработки упрочненных наночастицами ультравысокопрочных КСС.

В дополнение к традиционному подходу регрессионного статистического анализа, в нескольких последних работах [45] использован принцип нейронных сетей и получено следующее выражение для оценки M_H

$$M_H (K) = 764,2 - 302,6C - 30,6Mn - 16,6Ni - 8,9Cr + 2,4Mo - 11,3Cu + \\ + 8,58Co + 7,4W - 14,5Si$$

Полученное выражение достаточно хорошо коррелирует с экспериментальными данными. Более того, предположили [46], что это выражение может так же хорошо работать, как и полученное путем термодинамического подхода. Тем не менее последнее выражение можно улучшить путем пересчета с помощью модели нейронной сети, учитывая и азот.

Кроме формул, показанных выше, К. Эндрюсом [47] было предложено другое выражение для расчета M_H

$$M_H (K) = 273 - 12,1Cr - 17,7Ni - 7,5Mo - 423N \quad (2)$$

Эта формула проще, чем предложенные ранее [45]. Кроме того, экспериментально показано [48], что значение M_H , полученное по формуле (2), линейно коррелирует с количеством остаточного аустенита в сварном шве мартенситной стали. Примечательно, что при этом образцы содержали Mn, Si и C, чье влияние на M_H не учитывалось в формуле (2).

Помимо химического состава стали, изучалось также влияние скорости охлаждения на M_H . Для понижения M_H были предложены [49] более высокая температура аустенитизации и быстрое охлаждение, поскольку большее число вакансий стабилизирует аустенитную матрицу по отношению к мартенситному превращению. Однако увеличение числа вакансий при закалке, по мнению [50], напротив, может усилить мартенситное превращение. Так, было предложено [49] рассматривать в качестве активаторов мартенситного превращения вакансионные кластеры, выступающие в качестве зародышей мартенсита.

Поскольку этот раздел посвящен M_H , следует отметить, что температура M_d — это температура, выше которой деформация не вызывает мартенситного превращения. Авторы [51] считают, что температура M_d является лучшим показателем, чем M_H при оценке стабильности аустенита к мартенситному превращению.

Величина никелевого эквивалента

Некоторые исследователи предполагают, что стабилизирующий эффект различных легирующих элементов на аустенит, кроме M_H (и M_d), может быть рассчитан путем использования никелевого эквивалента. Еще в 1940-х гг. было предложено использовать никелевый эквивалент в качестве показателя стабильности аустенита нержавеющей стали к мартенситному превращению. Это выражение следующее:

$$Ni_{\text{экв}} = Ni + 0,65Cr + 0,98Mo + 1,05Mn + 0,35Si + 12,6C$$

В 1990 г. было предложено другое выражение для Ni-эквивалента:

$$Ni_{\text{экв}} = Ni + 0,6Mn + 0,18Cr + 9,69(C+N) - 0,11Si^2$$

Основное отличие между этими выражениями заключается в учете влияния кремния. В ранних и последующих исследованиях предположено, что кремний может снижать энергию дефектов упаковки и таким образом благоприятствовать образованию плоских деформационных структур типа двойников, ϵ -мартенсита и т.д., тем самым провоцируя образование α' -мартенсита.

Механическая стабилизация

Используя различные выражения, приведенные выше, можно стабилизировать аустенит КСС к мартенситному превращению путем регулирования состава стали. Тем не менее аустенит может быть также стабилизирован механически, пластической деформацией, которая сама по себе может инициировать мартенситное превращение.

Мартенситное превращение предполагает скольжение дислокаций на границе аустенит — мартенсит. Когда аустенитная сталь подвергается очень сильной пластической деформации, высокая плотность дислокаций может препятствовать их движению, затрудняя тем самым мартенситное превращение. Торможение деформационного мартенситного превращения дислокациями известно как механическая стабилизация. Кроме блокировки дислокаций, упрочнение твердого раствора также возможно при затруднении движения межфазной границы. Недавно разработана простая модель [52] для прогнозирования механической стабилизации, которая также участвует в эффекте твердорастворного упрочнения сталей.

Слишком большая плотность дислокаций не только препятствует образованию деформационно-индуцированного мартенсита, но и нежелательна для формирования закалочного мартенсита.

12.4. Сенсibilизация и десенсибилизация

При выдержке в интервале 450–850 °С, аустенитные КСС подвержены сенсibilизации. Согласно теории обеднения по хром, в ходе сенсibilизации вдоль границ зерен и границ двойников образуются карбиды (рис. 12.4), в результате чего приграничные области обедняются хромом. Наиболее распространенным карбидом является $M_{23}C_6$, в котором М обозначает Cr, Fe, Mo или их комбинации. Этот карбид нежелателен, потому что он содержит 70–80 % Cr.

Таким образом, в сенсibilизированной стали аустенит вблизи границ зерен и границ двойников, а также на границах раздела аустенит — мартенсит более подвержен мартенситному превращению (превращение, вызванное сенсibilизацией) и межкристаллитной коррозии. В то время как выдержка в интервале чувствительности в течение длительного периода времени может вызвать проблемы, в крупногабаритных сварных конструкциях обнаружены разрушения, связанные с сенсibilизацией [54].

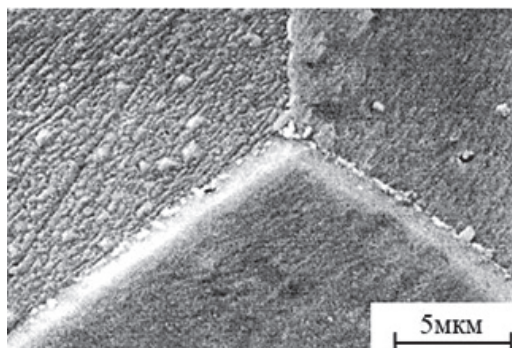


Рис. 12.4. Выпадение карбидов по границам зерен в стали AISI304 после отжига при 800 °С в течение 6 ч [53]

Традиционно выделение карбидов исследуется методом рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Самые последние исследования этого эффекта были проведены методом магнитно-силовой микроскопии (MFM) и показали [55], что данный метод может быть использован в качестве эффективного инструмента для контроля сенсibilизации. На рис. 12.5 показан вызванный сенсibilизацией мартенсит в стали 304, которая была отожжена при 600 °С в течение 2-х мес. (на вставке показан мартенсит, который не обнаруживается в неотожженном состоянии).

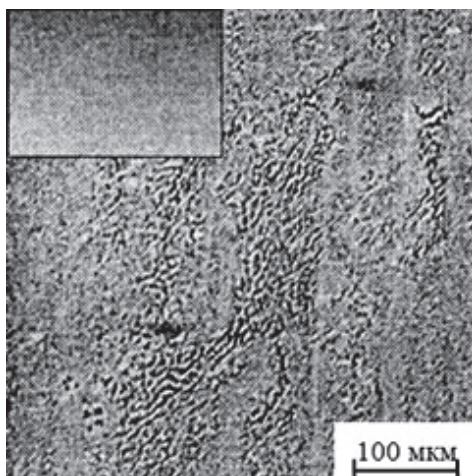


Рис. 12.5. Образование вызванного сенсibilизацией мартенсита в стали 304 после отжига при 600 °С в течение 2 мес. (вставка — неотожженное состояние) (магнитно-силовая микроскопия) [56]

Хотя влияние образования карбидов на свойства аустенитных КСС при растяжении и изучалось, влиянию образовавшегося при сенсibilизации мартенсита уделялось гораздо меньше внимания. Следует отметить, что в несенсибилизированных сталях мартенсит вблизи границ зерен и двойников не образуется.

Увеличение выдержки в интервале температур чувствительности может «вылечить» сенсibilизированные стали (как говорят, «стали десенсибилизированы»). Десенсибилизация происходит из-за диффузии хрома из глубины зерен к обедненным по хромовым областям. Первоначально обедненные приграничные зоны обогащаются хромом, и межкристаллитная коррозия уменьшается. Рис. 12.6 показывает эволюцию зернограничного профиля хрома в стали 316L в процессе отжига при 600 °С.

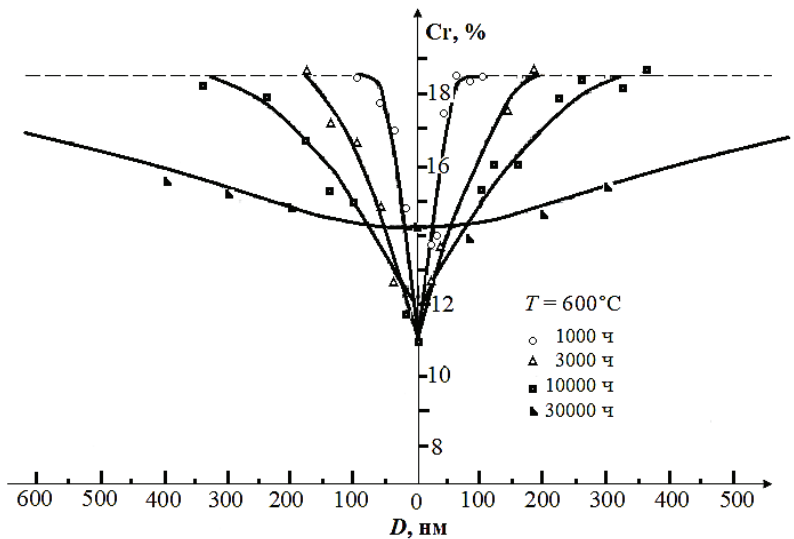


Рис. 12.6. Эволюция зернограничных профилей хрома в стали 316L при отжиге 600 °С [57]

12.4.1. Теории сенсibilизации

Сенсibilизация является одной из проблем КСС. Предложенная Э. Бейном в 1933 г. теория обеднения хромом также может быть успешно использована для объяснения десенсибилизации (устранения обеднения), влияния пластической деформации и стабилизации с использованием титана и ниобия.

Помимо этой теории, теория благородного карбида и теория сегрегации были предложены в 1972 г. для объяснения сенсibilизации. По теории благородного карбида, между карбидом и прилегающей матрицей возникает гальванический элемент, причем последний имеет активный потенциал. Тем не менее потенциалы матрицы и карбидов в большинстве окислительных сред одинаковы, и такая коррозионная ячейка неработоспособна. Кроме того, эта теория не может объяснить десенсибилизацию, т. е., когда обедненная хромом матрица снова им обогащается, межкристаллитная коррозия не происходит, даже если карбиды все еще присутствуют. Что касается теории сегрегации, предполагается, что межкристаллитная коррозия происходит вследствие наличия на границах зерен второй фазы или растворимых примесей, на которые воздействует сильно окислительная среда. Однако эта теория не может объяснить, почему межкристаллитная коррозия по-прежнему имеет место в менее окислительных средах.

12.4.2. Методы выявления сенсibilизации

Наиболее часто используемые методы для обнаружения сенсibilизации описаны в стандартах ГОСТ 6032–2003 или ASTM A-262 метод А. В последнее время также допускается использовать электрохимические методы, такие как испытания путем однопетлевой или двухпетлевой потенциокинетической (потенциодинамической) реактивации (EPR). Двухпетлевая EPR довольно распространена среди исследователей, т. к. позволяет получить количественную оценку сенсibilизации [54].

Метод испытания EPR быстрый, количественный и неразрушающий. Однопетлевая EPR проводится с использованием деаэрированного раствора $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KSCN}$ при комнатной температуре. Сначала образец подключается к аноду (при +200 мВ) и выдерживается при этой нагрузке 2 мин. Потенциал затем восстанавливается (реактивируется) с постоянной скоростью (6 В/ч) до потенциала коррозии (–400 мВ). Защитная пленка оксида хрома будет образовываться на несенсибилизированных границах зерен, в то время как сенсibilизированные границы зерен будут подвержены коррозии при реактивации, которая будет проявляться как анодный пик на графике потенциал — ток. В связи с тем, что площадь под анодным пиком прямо пропорциональна электрическому заряду, выделяемому при реактивации, он может быть использован для количественной оценки степени сенсibilизации (Degree of Sensitisation — DOS) — рис. 12.7, а. Элек-

трический заряд реактивации следует нормировать, деля его на общую площадь границ зерен.

Однако коррозионное воздействие может и не происходить по границам зерен, и даже если оно произойдет, может и не быть однородным и равномерно распределенным вдоль границ зерен. Кроме того, следует учитывать и ширину зоны воздействия.

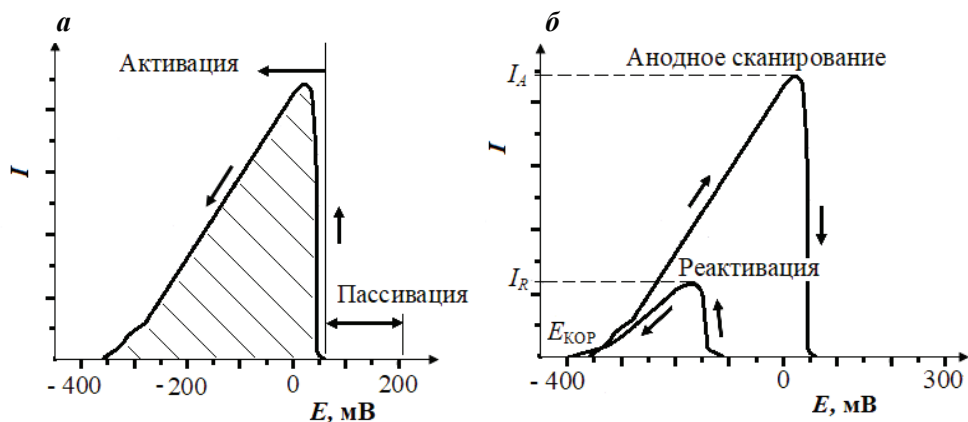


Рис. 12.7. Схемы одно- (а) и двухпетлевой (б) потенциодинамической реактивации [20]

В двухпетлевых EPR, перед реактивационным сканированием от потенциала пассивации, проводится сканирование анодного тока от свободного потенциала (потенциала коррозии). Отношение пика тока реактивации (I_R) к пику тока при анодном сканировании (I_A) свидетельствует о степени сенситизации (рис. 12.7, б). Двухпетлевые испытания EPR не чувствительны к поверхностной обработке.

Следует обратить внимание на некоторые моменты при EPR испытаниях. Во-первых, температура оказывает большое влияние на результаты этих испытаний. Во-вторых, т. к. карбиды могут выделяться вдоль границ двойников, рекомендуется проводить металлографические исследования, чтобы убедиться, что пик реактивации или пик электрического заряда реактивации действительно связан с зернограницными карбидами. В-третьих, поскольку раствор тиоцианата калия KSCN может быть слишком агрессивным для выявления десенситизации сталей, был предложен тиаоацетамид $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$, который может быть более подходящим для сталей с низким уровнем сенситизации.

Другие методы выявления сенсibilизации включают локальную спектроскопию электрохимического импеданса (EIS), магнитные методы, такие как определение изменений температуры Кюри или Нееля, атомно-силовая микроскопия (AFM), ультразвук и вихревые токи.

12.4.3. Факторы, влияющие на сенсibilизацию

Химический состав стали играет важную роль в сенсibilизации КСС. Полезной является количественная оценка склонности сталей к сенсibilизации с использованием представлений об эффективном содержании хрома. Размер зерна и пластическая деформация также влияют на сенсibilизацию. Мелкое зерно означает большую протяженность границ зерен для диффузии хрома и более короткие пути диффузии. При уменьшении размера зерен, время, необходимое для десенсibilизации, уменьшается. Пластическая деформация вызывает размножение дислокаций, и они являются каналами диффузии для хрома. Степень сенсibilизации (DOS) и степень пластической деформации не прямо пропорциональны, т. к. десенсibilизация будет усиливаться за счет дислокаций. Деформационно-индуцированный мартенсит также следует принимать во внимание.

12.4.4. Влияние сенсibilизации на механические свойства

Влияние сенсibilизации на кривые растяжения можно увидеть на рис. 12.8. Отжиг при 600 °C в течение 2-х мес. вызывает значительные изменения в поведении стали 304 при растяжении. Предел текучести снижается, однако предел прочности остается почти неизменным.

Характер упрочнения при пластической деформации существенно различается: кривая растяжения сенсibilизированного образца сигмовидная, тогда как исходный образец имеет параболическую кривую. И все же сигмовидная форма не критична при условии, что увеличение скорости деформационного упрочнения незначительно. Небольшое изменение в сигмовидной форме кривых растяжения происходит вследствие измельчения карбидов, но не мартенсита, как обсуждалось в предыдущем разделе.

Другие особенности деформационного упрочнения, которые видны на рис. 12.8, — уменьшение предела текучести и почти неизменный предел прочности — также наблюдали в сталях 304LN и 316LN. Уменьшение предела текучести в основном связано со снижением твердорастворного упрочнения при уменьшении коли-

чества легирующих элементов в матрице в результате выделения карбидов [58].

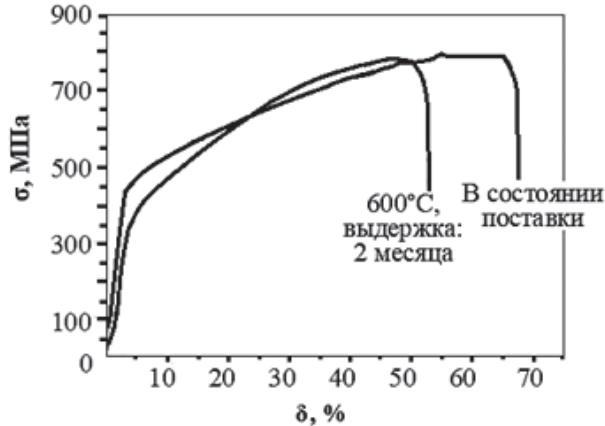


Рис. 12.8. Кривые растяжения несенсибилизированной и сенсибилизированной стали 304 [56]

Анализ небольшого изменения предела прочности при растяжении более утонченный, т. к. деформационно-индуцированный мартенсит будет образовываться в процессе пластической деформации, а мартенсит, возникший вследствие сенсибилизации, будет разрушаться. В стали 304LN, не имеющей мартенсита, индуцированного сенсибилизацией, размножение дислокаций, как и образование деформационно-индуцированного мартенсита в процессе пластической деформации, компенсируют недостаточное количество элементов твердорастворного упрочнения, так что предел прочности на растяжение остается практически неизменным даже после сенсибилизации [58]. В сенсибилизированной стали есть еще один фактор, который должен быть учтен, — это мартенсит сенсибилизации, который образуется вблизи границ зерен и границ двойников и на границах раздела аустенит — мартенсит. Однако, как показано [56], мартенсит сенсибилизации несущественно влияет на поведение при растяжении стали 304.

В дополнение к свойствам при растяжении, сенсибилизация влияет на другие механические свойства: разрушение усиливается, пластичность снижается с увеличением степени сенсибилизации [59]. В целом сталь будет охрупчиваться сенсибилизацией, т. к. микропоры легче зарождаются на границах зерен из-за присутствия карбидов. Сенсиби-

лизированные стали более уязвимы для коррозионного растрескивания под напряжением [60].

12.4.5. Инженерия границ зерен

Методы, направленные на предотвращение сенсбилизации, включают снижение содержания углерода или добавление сильных карбидообразователей, таких как титан и ниобий. Другим широко используемым методом является манипулирование структурой границ зерен. Многочисленные исследования в 1990-х гг. показали, что границы зерен с низкой Σ CSL (CSL — *coincidence site lattice*) — суммарной энергией при совпадении узлов решеток, которое обычно принимается за $\Sigma 3^n$ при $n = 1, 2$ и 3 , обладают хорошим сопротивлением выделению карбидов. Карбиды выделяются предпочтительнее на высокоэнергетичных беспорядочных поверхностях раздела, таких как границы зерен, чем на некогерентных границах двойников, которые имеют более низкую энергию. Когерентные границы двойников устойчивы к их выделению. Возможность получения удовлетворительных свойств путем генерирования большой доли границ с низким Σ CSL в сплавах известно как зернограницная инженерия (GBE — *grain boundary engineering*).

Методы генерирования низкоэнергетичных границ зерен включали несколько вариантов: термомеханическую обработку, такую как рекристаллизационный отжиг, и динамическую рекристаллизацию. Итеративный (циклический) рекристаллизационный отжиг и рекристаллизация также используются, чтобы увеличить долю границ зерен с низким Σ CSL без чрезмерного роста зерна. Простой одностадийный термомеханический процесс, включающий предварительную деформацию на 3 % и последующий отжиг при 967 °C в течение 72 ч, генерирует границы с высокой долей совпадений узлов решетки в аустенитной стали 316 [61]. В результате предварительной деформации стали 304 на 6–10 % в сочетании с последующим отжигом при 900 °C в течение 24–96 ч может возникнуть высокая доля границ с суммарным значением $\Sigma 3^n$ ($n = 1\sim 3$) при значительном подавлении высокоугловых границ зерен [62]. Был разработан новый метод [63], использующий лазерное плавление и отжиг для получения высокой доли малоугловых границ на поверхности стали 304. Таким образом, выбор лучшего метода обработки для увеличения доли малоугловых границ зависит от марки стали. Лазерное поверхностное оплавление и дробеструйная обработка с последующим отжигом также улучшают по-

верхностные свойства аустенитных КСС путем создания низкоугловых границ зерен.

Хотя методы получения низкоугловых границ почти не зависят от степени пластической деформации, считается [64], что слишком большая пластическая деформация стали 304L может замедлить образование малоугловых границ. Аналогичный эффект пластической деформации был подтвержден для стали 304. Небольшие степени предварительной пластической деформации приводят к инициированию образования двойников, но без генерирования некогерентных границ зерен, в то время как слишком большие пластические деформации будут провоцировать рекристаллизацию и, следовательно, образование некогерентных границ зерен [65].

Хотя сопротивление границ с CSL образованию на них карбидов отмечалось в большом количестве исследований, было показано [66], что увеличение частоты таких границ не обязательно приводит к лучшему сопротивлению сенсibilизации. Хотя сообщений о положительной роли границ с низким Σ CSL множество, в недавнем исследовании [67] сообщилось о неблагоприятном влиянии $\Sigma 3$ границ двойников азотированной из газовой фазы стали 304L на восприимчивость к коррозионно-эрозионному разрушению.

Кроме учета количества CSL-границ, очень важно было их распределение [65]. При равномерном распределении таких границ в стали 304 можно добиться более существенного повышения стойкости к межкристаллитной коррозии, поскольку сеть восприимчивых некогерентных границ будет разрушена. Связанные с двойниками варианты и фракции тройных стыков, состоящих из двух или трех специальных границ, также важны для снижения энергии высокоугловых границ зерен [68].

Глава 13. Мартенситные КСС

13.1. Основные типы мартенситных сталей

Мартенситные КСС (табл. 13.1) обычно содержат, %: 12–17 Cr; 0–4 Ni и 0,1–1,0 C ($C < 0,015\%$ для супермартенситных). Для улучшения специальных свойств добавляют такие легирующие элементы, как Mo, V, Nb, Al и Cu. Например, молибден повышает стойкость

к питтинговой коррозии, а медь — механическую обрабатываемость. Высокоазотистые стали становятся все более популярными, поскольку они обеспечивают большую прочность, пластичность и стойкость к питтинговой коррозии. Азот может также привести к образованию более мелкого аустенитного зерна. Твердость сталей мартенситного класса в основном зависит от углерода, в то время как прокаливаемость — от других легирующих элементов.

Стали мартенситного класса используются в различных областях, например, при производстве турбинных лопаток, хирургического инструмента, столовых приборов, подшипников, компрессоров, бритв и т. д. Были разработаны новые стали, обладающие специальными свойствами в соответствии с конкретным применением, например, стали, обладающие хорошей обрабатываемостью, технологичностью для изготовления саморезов и метизов. Сталь XD15NW была разработана в целях замены стали 440C для криогенных аэрокосмических подшипников из-за ее улучшенных трибологических и усталостных свойств.

Как и стали ферритного класса, стали мартенситного класса чувствительны к хрупкости 475 °С. Они подвержены также водородному охрупчиванию. Водород может попасть в сталь при плавлении, литье и термообработке. Например, во время литья при взаимодействии стали с водяным паром может генерироваться водород, который удерживается в ней при затвердевании металла. Также водород может быть продуктом коррозионной реакции в некоторых средах. Такой вид хрупкости, как правило, проявляется при медленной деформации, и разрушение обычно носит межзеренный характер. Отжиг при низких температурах (200–370 °С) способствует удалению водорода из стали. Снижение плотности дефектов, таких как дислокации и двойники, при отжиге делает проникновение водорода в сталь затруднительным, уменьшая охрупчивание.

Составы некоторых из наиболее часто используемых мартенситных КСС приведены в табл. 13.1: 403, 410, 416 и близкая ей по химическому составу с добавкой селена — низкоуглеродистый вариант. Сталь 410 является наиболее широко используемой среди них. Сталь 403, по сравнению с 410, обеспечивает лучшую ковкость; стали 416 и 416Se легче поддаются механической обработке. Помимо этих свойств, их механические свойства в значительной степени совпадают. Стали 414, 422 и 431 содержат никель, который повышает ударную вязкость, уравнивает ферритообразующее влияние молибде-

на, ванадия и др. и улучшает коррозионную стойкость в нейтральных хлоридных и слабоокислительных кислотах. Три разновидности стали 440 содержат разное количество углерода. Они нашли применение в области, для которой абразивная стойкость является наиболее важной. Из-за высокого содержания хрома, в этих сталях может образоваться остаточный аустенит, который при закалке превратится в мартенсит, что может вызвать растрескивание.

Стали 403, 410 и 416 считаются низкоуглеродистыми. Сталь 416 близка к стали 410, за исключением того, что она легче поддается механической обработке. Сталь 403 имеет несколько более низкое содержание хрома для предотвращения образования феррита. Эти низкоуглеродистые стали имеют минимальную твердость, если они подвергаются отжигу в интервале температур 845–870 °С в течение 2 ч на каждый дюйм толщины, а затем охлаждению на воздухе. Если требуется низкая твердость и лучшая обрабатываемость, то проводят отжиг между 730 и 790 °С в течение нескольких часов с охлаждением на воздухе. Отжиг между 925 и 1010 °С в течение нескольких часов на дюйм толщины с последующим охлаждением на воздухе придает им высокую прочность. Стали 414, 422 и 431 также являются низкоуглеродистыми, но они содержат никель, в отличие от 403, 410 и 416. В сталях 414 и 431 никель улучшает ударную вязкость. В сталях 422 и 431 никель стабилизирует аустенит при высокой температуре, в стали 422 также содержатся ферритообразующие элементы Mo, V и W, которые улучшают ее высокотемпературные свойства. Стали 420, 420F и 440 высокоуглеродистые, они имеют минимальную твердость для обработки давлением после отжига при 900 °С и медленного охлаждения на воздухе до 590 °С. Если требуется упрочнить эти стали, то их сначала нагревают до 790 °С, после изотермической выдержки при этой температуре нагревают в интервал температур 995–1050 °С и затем закалывают на воздухе или в масле. Из-за высокого содержания углерода, в сталях может образоваться остаточный аустенит, который изотермически при комнатной температуре может превратиться в мартенсит, что приведет к изменению размера детали или ее растрескиванию. В этой связи может потребоваться закалка до отрицательной температуры или двойная закалка с охлаждением до комнатной температуры между ними. В закаленном и низкоотпущенном состоянии высокоуглеродистые мартенситные КСС могут иметь высокий предел прочности (до 1895 МПа) и твердости (до 600 НВ при 44 °С), при этом они остаются хрупкими.

Таблица 13.1

Химический состав зарубежных мартенситных КСС [20]

Сталь	Cr	C	Mn	Si	P	S	Mo	Ni	Se	V	W
403	11,5–13,0	0,15	1,0	0,5	0,04	0,03	—	—	—	—	—
410	11,5–13,5	0,15	1,0	1,0	0,04	0,03	—	—	—	—	—
414	11,5–13,5	0,15	1,0	1,0	0,04	0,03	—	1,25–2,50	—	—	—
416	12,0–14,0	0,15	1,25	1,0	0,06	≤0,15	0,6	—	—	—	—
416Se	12,0–14,0	0,15	1,25	1,0	0,06	0,06	—	—	≤0,15	—	—
420	12,0–14,0	≤0,15	1,0	1,0	0,04	0,03	—	—	—	—	—
420F	12,0–14,0	≤0,15	1,25	1,0	0,06	≤0,15	—	—	—	—	—
422	11,0–13,0	0,20–0,25	1,0	0,75	—	—	0,75–1,25	0,5–1,0	—	0,15–0,30	0,75–1,25
431	15,0–17,0	0,20	1,0	1,0	0,04	0,03	—	1,25–2,50	—	—	—
440A	16,0–18,0	0,60–0,75	1,0	1,0	0,04	0,03	0,75	—	—	—	—
440B	16,0–18,0	0,75–0,95	1,0	1,0	0,04	0,03	0,75	—	—	—	—
440C	16,0–18,0	0,95–1,20	1,0	1,0	0,04	0,03	0,75	—	—	—	—

Отпуск может улучшить пластичность, но коррозионная стойкость может быть ухудшена.

Мартенситные КСС обычно имеют полностью аустенитную структуру при 950–1000 °С. Высокое содержание легирующих элементов в этих сталях придает им достаточную для образования мартенсита при охлаждении на воздухе прокаливаемость даже для деталей больших размеров. Необходимые свойства могут быть получены с помощью последующего отпуска.

Отпуск существенно влияет на свойства сталей мартенситного класса (рис. 13.1). Некоторые значения свойств различных мартенситных сталей до и после термообработки представлены в табл. 13.2. Температура, выше которой происходит обратное превращение мартенсита в аустенит и сталь снова упрочняется, определяет верхнюю температуру отпуска.

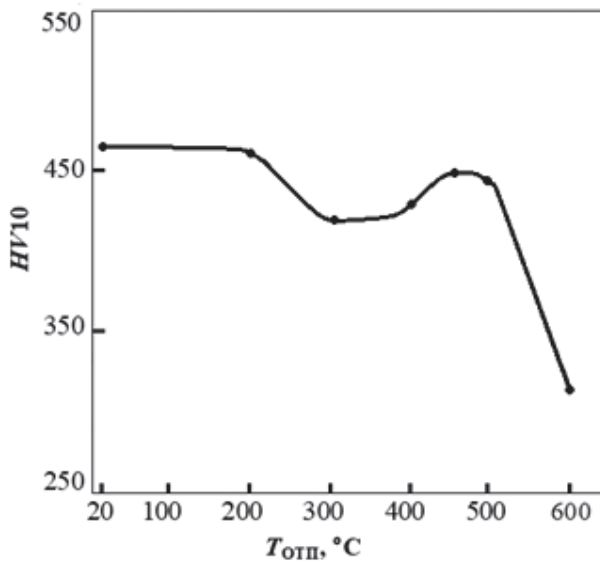


Рис. 13.1. Зависимость твердости от температуры отпуска 16Cr–2Ni мартенситной КСС [69]

Как правило, лучшие антикоррозионные свойства получены в типичной окислительной среде, в подвергнутом отпуску состоянии, но ударная вязкость при этом может быть недостаточной. Сопротивление коррозионному растрескиванию в низкоотпущенном состоянии не очень высокое (хотя общее сопротивление коррозии удовлетворительное) из-за высокой твердости.

Таблица 13.2

Механические свойства мартенситных КСС до и после отпуска

Сталь	$\sigma_{0,2}$, МПа		σ_B , МПа		δ , %		НВ		Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²	
	Отжиг	Закалка, отпуск	Отжиг	Закалка, отпуск	Отжиг	Закалка, отпуск	Отжиг	Закалка, отпуск	Отжиг	Закалка/отпуск
403	275	415–1035	515	620–1310	30	30–15	155	180–390	135	135/27
410	275	415–1035	515	620–1310	30	30–15	155	180–390	135	135/27
414	690	725–1035	825	825–1380	20	20–15	245	260–415	81	108/54
416	275	415–1035	515	620–1310	30	25–10	155	180–390	108	81/27
420	345	550–1380	655	760–1655	25	25–5	200	250–550	81	Низкая
431	690	690–1240	860	965–1515	20	20–10	260	270–440	95	95/34
440А	415	550–1655	725	825–1790	20	10–2	215	До 570	Низкая	Низкая
440В	450	620–1725	760	895–1860	15	10–2	225	До 600	Низкая	Низкая
440С	480	620–1860	795	895–1930	10	10–2	230	До 600	Низкая	Низкая

В термообработанном состоянии, напротив, сопротивление коррозионному растрескиванию улучшается, но общая коррозионная стойкость ухудшается.

13.2. Состав сталей

Как уже упоминалось в гл. 11, полностью аустенитная микроструктура может быть получена в Fe—Cr-сплавах при содержании Cr < 11 % и высоких температурах. Так же, как нержавеющие стали, мартенситные стали должны содержать по крайней мере 11 % Cr и аустенитообразующие элементы (C, N и Ni и др.) для того, чтобы расширить область аустенитизации. Кроме аустенитной области, путем легирования может быть расширена двухфазная зона ($\gamma + \delta$), и поэтому в некоторых мартенситных сталях может присутствовать феррит.

Такой легирующий элемент, как хром, придает коррозионную стойкость и является ферритообразующим элементом, который сужает аустенитную область тем сильнее, чем больше его содержание в стали. Для придания устойчивости к отпускной хрупкости, сталь легируют молибденом и ванадием. Для борьбы с ферритизирующим эффектом молибдена и ванадия необходимо добавлять аустенитообразующие элементы, такие как Ni, Co, Cu и Mn.

Были разработаны уравнения для оценки способности к ферритообразованию общеизвестных легирующих элементов. Некоторые из уравнений Тилеманна и Аггена [20] приведены ниже. Тем не менее их следует использовать с особой осторожностью для конкретных случаев. Уравнение Аггена больше применимо для сталей мартенситного класса, т. к. они содержат в основном 10–12 % Cr.

Уравнение Тилеманна

$$\text{Cr}_{\text{экв}} = \text{Cr} + 2,1\text{W} + 2,8\text{Ta} + 4,2\text{Mo} + 4,5\text{Nb} + 5,2\text{Si} + 7,2\text{Ti} + 11\text{V} + \\ + 12\text{Al} - 40(\text{C} + \text{N}) - 3\text{Ni} - 2\text{Mn}$$

Уравнение Аггена

$$\text{Cr}_{\text{экв}} = \text{Cr} + 1,5\text{Si} + 7,2\text{Ti} + 2,5\text{Al} + 3\text{Nb} + 10\text{Zr} + 2\text{V} - \\ - 40(\text{C} + \text{N}) - 3\text{Ni} - 2(\text{Mn} + \text{Cu})$$

Легирующие элементы должны быть выбраны тщательно для того, чтобы не понизить температуру M_n ниже комнатной температуры и предотвратить образование остаточного аустенита, который снижает прочность. Выделение карбидов во время нагрева может повысить мартенситную точку остаточного аустенита, который впоследствии может преобразоваться в мартенсит деформации, приводя к разру-

шению. Влияние различных элементов на температуру мартенситного превращения для сталей, содержащих порядка 12 % Cr, представлено в табл. 7.2. Отношение снижения количества феррита к снижению температуры M_H на каждый процент должно быть настолько выше, насколько возможно. С экономической точки зрения, кобальт считается хорошей заменой никеля, т. к. он не очень сильно снижает температуру M_H . Азот, который широко используется в настоящее время, напротив, понижает мартенситную точку.

Закаленную структуру после аустенитизации можно определить, например используя эквиваленты, предложенные Шнайдером в 1960-х гг., и диаграмму Шеффлера.

Для прогнозирования структуры сварных конструкций, из мартенситных КСС обычно используют диаграмму WRC-1992, диаграмму Шеффлера и подобные им. Однако эти диаграммы неточные. Например, полностью мартенситная сталь согласно диаграмме Шеффлера на самом деле может содержать некоторое количество феррита, который легко сенсibiliзируется, снижая тем самым ее прочность. Последняя очень точная диаграмма, используемая специально для сварных конструкций из ферритно-мартенситной КСС, была разработана М. С. Балмфорсом и Дж. С. Липпольдом [70] (рис. 13.2). Эта диаграмма применима для традиционных процессов сварки, за исключением сварки с источниками высокой энергии и удельного тепловложения, таким как лазерная и электронно-лучевая [71].

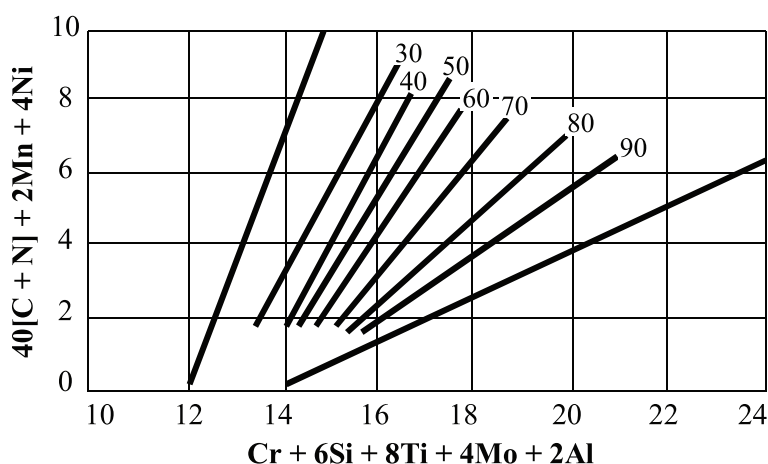


Рис. 13.2. Структурная диаграмма ферритно-мартенситных нержавеющих сталей [71]

Для сварных конструкций из мартенситной КСС температура образования мартенсита может быть рассчитана с помощью уравнения, которое часто используется на практике [72]:

$$M_H (^{\circ}\text{C}) = 540 - (497\text{C} + 6,3\text{Mn} + 36,3\text{Ni} + 10,8\text{Cr} + 46,6\text{Mo})$$

13.3. Термообработка

13.3.1. Влияние температуры аустенитизации

Мартенситные КСС обычно используются в улучшенном состоянии. Эти стали сначала нагреваются до аустенитной области (выше 980°C) для растворения карбидов (как упоминалось выше, при высокой температуре микроструктура может быть дуплексной в зависимости от химического состава стали). Затем проводится закалка в различных средах (вода, воздух, масло и т. д.). Как правило, желательно иметь полностью мартенситную микроструктуру в закаленном состоянии. Тем не менее, из-за повышенного содержания углерода в мартенситных КСС, после закалки могут образовываться карбиды. Кроме того, после закалки в структуре могут присутствовать аустенит и феррит. Таким образом, свойства окончательной структуры зависят от многих факторов: скорости охлаждения, температуры аустенитизации и т. д. Например, в то время как остаточный аустенит может повышать усталостную прочность, он может способствовать выделению карбидов во время отпуска, и, следовательно, будет уменьшаться стойкость к питтинговой коррозии. Кроме того, если остаточный аустенит переходит в мартенсит при закалке, после закалки может произойти растрескивание. Следует отметить, что поверхность стали может содержать остаточный феррит из-за обезуглероживания.

При повышении температуры аустенитизации, будет больше растворяться карбидов и, следовательно, аустенитная матрица будет более пересыщена хромом и углеродом, непосредственно влияя на температуру начала мартенситного превращения (M_H). Ниже определенной температуры аустенитизации (около 1025°C для стали 420), коррозионная стойкость будет увеличиваться при повышении температуры из-за растворения карбидов и, как следствие, пересыщения матрицы хромом. И все же положительный эффект растворения карбидов становится отрицательным, если температура аустенитизации повышается до такой степени, что матрица пересыщается углеродом и другими легирующими элементами, что понижает точку M_H до очень низкого значения. В этом случае после закалки может оставаться некоторое ко-

личество аустенита (рис. 13.3). Кроме того, слишком большое пересыщение углеродом матрицы может вызвать высокие внутренние напряжения в решетке и закрепление вакансионных кластеров частичными дислокациями, что может снизить температуру M_H (рис. 13.4).

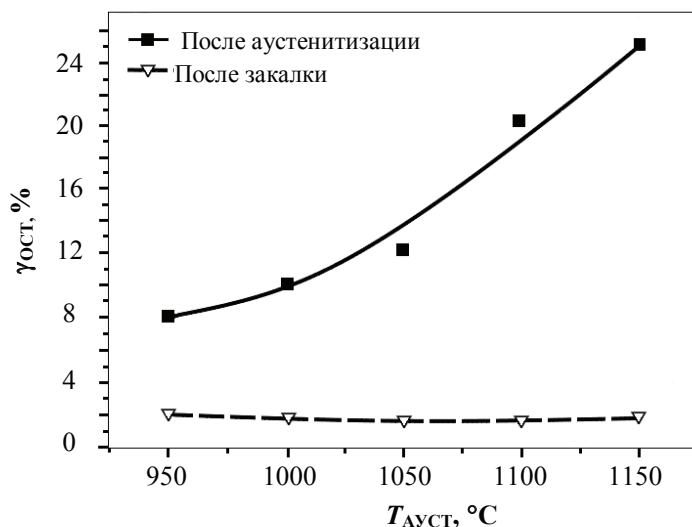


Рис. 13.3. Зависимость температуры аустенитизации от количества остаточного аустенита в стали AISI 431 [73]

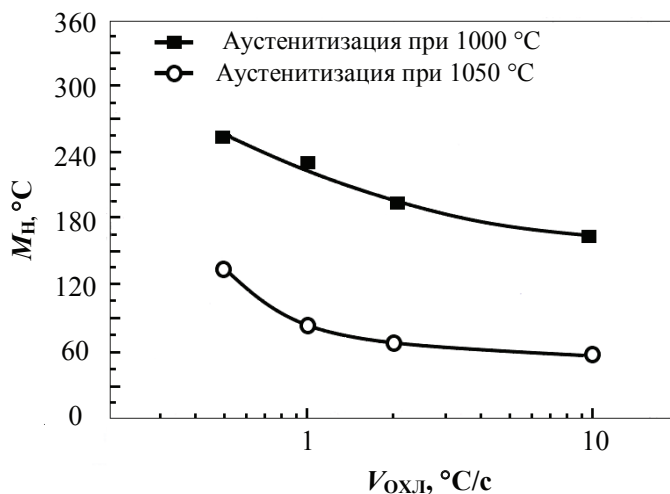


Рис. 13.4. Влияние температуры аустенитизации и скорости охлаждения на мартенситную точку стали Cr14Mo3, содержащей 0,3 % С [74]

В стали, содержащей 12 % Cr, обнаружено, что карбиды MC труднее растворяются, чем $M_{23}C_6$, которые растворяются выше 1000 °C. Поскольку в карбиде $M_{23}C_6$ связано больше хрома, нет необходимости использовать слишком высокую температуру аустенитизации. Увеличение времени аустенитизации может уменьшить выделение карбидов.

Исследование [75] показало, что двойная аустенитизация может привести к растворению карбидов без значительного роста зерна. Было показано [76], что в сталях типа Cr16Ni2 двойная аустенитизация (1070 °C → закалка в масле → 1000 °C → закалка в масле) обеспечивает очень хорошие механические свойства. Более высокая температура растворяет карбиды, тогда как более низкая температура приводит к уменьшению размера зерна. Для сталей с высоким содержанием углерода двойная аустенитизация с двойным отпуском также может быть полезна. В мартенситных нержавеющей сталях, содержащих 0,69 % C, мелкое зерно вместе с высокой прочностью и пластичностью может быть получено с помощью следующей термической обработки: 1250 °C → быстрое охлаждение и отпуск при 650 °C → быстрое охлаждение → 900 °C → быстрое охлаждение и отпуск при 650 °C → быстрое охлаждение. Сталь, обработанная таким образом, обеспечивает большую пластичность и прочность при растяжении, чем у сталей 403, 410, 420J2 и 420J1.

Первый отпуск при 650 °C приводит к распаду аустенита на феррит и тонкодисперсный карбид $M_{23}C_6$. Последующая обработка при 850 °C не обеспечивает растворение карбидов, и поэтому они сдерживают рост аустенита, что приводит к образованию мелкого аустенитного зерна.

Температура аустенитизации, при которой достигается полное растворение карбидов, температура начала и конца образования аустенита зависят от скорости нагрева [77]. Обратное превращение мартенсита в аустенит может происходить как диффузионным, так и бездиффузионным сдвиговым путем [77]. Как уже упоминалось, полное растворение карбидов и получение двухфазной структуры после охлаждения на самом деле может быть вредным для коррозионной стойкости [74], а рост аустенитного зерна может быть значительным при таких высоких температурах аустенитизации. В связи с тем, что растворение карбидов при аустенитизации оказывает большое влияние, мониторинг этого растворения будет полезен для оптимизации свойств. Недавно Ф. Дж. Кабаллеро и др. [78] показали, что термо-ЭДС может служить для этой цели.

13.3.2. Влияние скорости охлаждения

В дополнение к температуре аустенитизации, скорость охлаждения также оказывает значительное влияние на количество остаточного аустенита, т. к. высокие скорости охлаждения подавляют выделение карбидов, и поэтому пересыщенный углеродом аустенит не может превратиться в мартенсит. Влияние скорости охлаждения на M_H особенно ярко проявляется для сталей, содержание углерода в которых превышает 0,20 % (см. рис. 13.4).

Если аустенит деформируется до охлаждения, то после аустенитизации может образоваться остаточный аустенит, т. к. механическая стабилизация тормозит мартенситное превращение при охлаждении [79].

13.3.3. Эффекты термообработки

Без закалки мартенситным КСС не хватает пластичности и ударной вязкости. Стали с высоким содержанием хрома, как правило, подвергаются отпуску при низких температурах для снятия напряжений, т. к. они разработаны для того, чтобы иметь хорошую устойчивость к коррозии, при этом выделения карбидов хрома не требуется. Для сталей с низким содержанием хрома температура отпуска зависит от желаемых конечных свойств. Например, сталь Cr12C0,3 обрабатывается до твердости около 550HV для использования в изготовлении столовых приборов.

Отпуск обычно проводится между 200 и 700 °C. Тем не менее отпуск в интервале температур 475–550 °C должен проводиться с осторожностью из-за хрупкости 475 °C, вызывающей серьезное охрупчивание стали (см. гл. 11). Вообще выделение σ -фазы в системе Fe–Cr незначительно, за исключением деформируемых сталей. Стали мартенситного класса также склонны к сенсibilизации, особенно в зоне термического влияния сварных швов. Даже супермартенситные стали с очень низким содержанием углерода (менее 0,015 %) к этому не имеют иммунитета.

Как и температура M_H , температура A_{C1} (температура, выше которой происходит аустенитизация) зависит от химического состава стали и устанавливает верхний предел, при котором может быть выполнен отпуск. Температура A_{C1} , °C, может быть оценена по уравнению, предложенному П. Т. Ловеджо [80],

$$A_{C1} = 310 + 35Cr + 3,5(Cr - 17)^2 + 60Mo + 73Si + 170Nb + 290V + \\ + 620Ti + 750Al + 1400B - 250C - 280N - 115Ni - 66Mn - 18Cu$$

Уравнение не принимает в расчет кобальт, который понижает A_{C1} , но не так, как никель.

Во время закалки могут происходить следующие процессы [35, 81]: снятие напряжений, выделение новых карбидов, коалесценция нерастворенных карбидов, аннигилирование и перегруппировки дислокаций, образование и рост субзерен (формируются в кристаллах мартенсита). Все эти изменения, сопровождающие закалку, зависят от предварительной температуры аустенитизации. Например, более мелкие карбиды $M_{23}C_6$ и дислокации более высокой плотности (сохранившиеся в закаленном мартенсите) появляются при высоких температурах аустенитизации. Температура аустенитизации также влияет на морфологию мартенсита закалки и первоначальный размер зерна аустенита. Поскольку карбиды образуются преимущественно на границах зерен исходного аустенита и на границах субзерен [81], формирующихся в мартенситных кристаллах, характер выделения карбидов зависит непосредственно от температуры аустенитизации. Это, в свою очередь, влияет на свойства (например, прочность закаленного мартенсита [82]). С повышением температуры аустенитизации, предел текучести и предел прочности при растяжении имеют тенденцию к увеличению из-за измельчения карбидов и повышения плотности дислокаций. Однако ударная вязкость заметно снижается по причине большого аустенитного зерна [82].

Была предложена [83] карта отпуска для стали 403 (рис. 13.5). В зоне отжига твердость уменьшается, но возрастает пластичность. В зоне вторичного твердения прочность сохраняется или повышается (из-за гетерогенных выделений дисперсных карбидов в мартенситной матрице). Как следует из названия, сталь становится чувствительной в зоне сенсibilизации. В зоне «залечивания» сталь будет десенсибилизирована, но она будет испытывать значительную потерю прочности.

Для мартенситных КСС предлагалось [84] использовать закалку до отрицательных температур с последующей двойной закалкой и охлаждением до комнатной температуры. Закалка до температуры $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ с отпуском

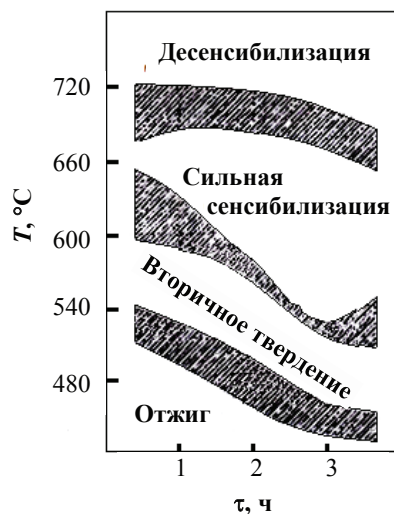


Рис. 13.5. Карта отпуска для мартенситной стали 403 [83]

в течение 2 ч при 600 °С может привести к более полному превращению остаточного аустенита в стали 440С по сравнению с отпуском в течение 4 ч при 600 °С [85].

Помимо остаточного аустенита, следует контролировать температуру отпуска таким образом, чтобы не образовывались крупные карбиды, т. к. они снижают усталостную прочность. На рис. 13.6 показана микроструктура нестандартно обработанного лезвия режущего устройства на мясоперерабатывающем заводе. Рисунок показывает, что некачественные лезвия содержали крупные карбиды, ставшие зародышами хрупкого разрушения (рис. 13.7).

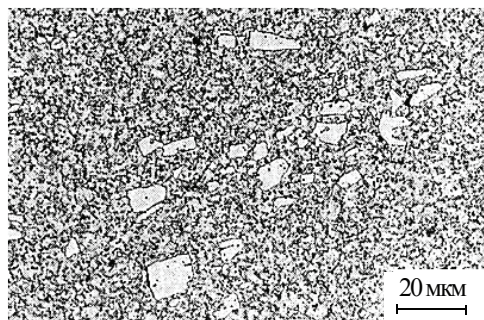


Рис. 13.6. Микроструктура нестандартно обработанного лезвия режущего инструмента [86]



Рис. 13.7. Усталостная трещина, инициированная крупными карбидами [86]

Кроме того, карбиды, содержащие хром, могут снижать коррозионную стойкость. В сталях, содержащих 12,5 % Cr, карбидами, образованными ниже 450 °С, в основном являются карбиды железа M_3C , и поэтому вокруг них не было обеднения по хрому. Обнаружено [83], что сталь 403, содержащая 0,099 % C, не была подвержена сенсibilизации ниже 480 °С. В стали с 12 % Cr, карбид M_3C мог постепенно раствориться и образовать карбид M_7C_3 выше 400 °С. В стали 0,63C–12,7Cr карбиды M_7C_3 и $M_{23}C_6$ образуются при температуре 300 °С, причем с преобладанием последнего, если температура поднималась до 500 и 600 °С. Выделение фаз в азотсодержащих мартенситных КСС является еще более сложным процессом и может включать образование таких фаз, как MN, M_2N , ζ -нитрид, ϵ -нитрид, ϵ -карбид, цементит, M_7C_3 [86].

Было показано, что оценка изменений магнитных параметров, таких как коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и т. д., является хорошим средством для мониторинга закалки мартенситной КСС [87]. Выделение мелких и крупных карбидов и сопутствующие изменения состава матрицы приводят к изменениям магнитных свойств.

13.4. Упрочнение

Для мартенситных КСС наиболее важным механизмом упрочнения является мартенситное превращение. Чтобы получить максимальную прочность, важно контролировать состав стали таким образом, чтобы после закалки от температуры аустенитизации получилась 100 % мартенситная структура. Прочность мартенсита прямо пропорциональна содержанию углерода примерно до 0,6 %. Выше этого уровня сталь будет настолько насыщена углеродом, что карбиды будут выделяться из расплава в виде первичных карбидов. Легирующие элементы замещения (хром и никель, например) могут привести к твердорастворному упрочнению стали. Уменьшение размера бывших аустенитных зерен также способствует упрочнению. Холодная деформация отожженных мартенситных сталей может привести к некоторому дополнительному упрочнению. Аусформинг — деформация метастабильного аустенита до его превращения в мартенсит — может значительно повысить прочность и ударную вязкость сталей. Дальнейшее увеличение прочности может быть получено путем продолжения деформации после образования мартенситной структуры.

Выделения карбидов могут также упрочнить сталь при закалке. В качестве примера приводится низкоуглеродистая сталь 0,1 % C–12 % Cr, в которой после закалки ниже 500 °C образуются мелкие карбиды Cr_7C_3 и тонкодисперсные карбиды Cr_2C . Молибден и ванадий способствуют образованию Cr_2C ; азот — образованию $\text{Cr}_2(\text{CN})$ за счет Cr_7C_3 . Выделение карбида или карбонитрида M_2X приводит к интенсивному упрочнению. Когда сталь перестарена, образуются и затем укрупняются карбиды M_{23}C_6 , их постепенно заменяет упрочняющий карбид M_2X . Поскольку молибден и ванадий могут его стабилизировать, степень упрочнения увеличивается, если данные элементы присутствуют в стали. Ниобий также стабилизирует карбид M_2X и может измельчить первоначальный размер аустенитных зерен. Напротив, никель снижает степень упрочнения сталей.

Вопросы

1. Какие марки зарубежных ферритных КСС вы знаете?
2. Как измельчить зерно в ферритных сталях?
3. Что такое «хрупкость 475 °С» и каково ее влияние на свойства сталей?
4. Как изменяется структура после отпуска при 475 °С?
5. Каковы условия образования σ -фазы в ферритных сталях?
6. С чем связано высокотемпературное охрупчивание ферритных КСС?
7. Каковы особенности МКК ферритных сталей? Теория обеднения хромом.
8. Какова роль карбидов в охрупчивании ферритных сталей?
9. Назовите три способа получения ферритных сталей с низким содержанием атомов внедрения.
10. Какие марки аустенитных КСС вы знаете?
11. Перечислите возможные места зарождения мартенсита деформации в аустенитных метастабильных сталях.
12. Каково влияние ε - и α' -мартенсита на механические свойства аустенитных сталей?
13. Как можно выявить мартенсит деформации?
14. В чем отличие предложенных уравнений для определения M_H и M_d ?
15. Что такое механическая стабилизация аустенита?
16. Как вы понимаете сенсibilизацию и десенсibilизацию?
17. Назовите методы обнаружения сенсibilизации сталей.
18. Как влияет сенсibilизация на механические свойства сталей?
19. Что такое инженерия границ зерен?
20. Какие марки зарубежных мартенситных КСС вы знаете?
21. Какой нагрев необходим при аустенитизации мартенситных сталей?
22. Как влияет скорость охлаждения после аустенитизации на точку M_H ?
23. Какие механические свойства могут иметь мартенситные КСС в зависимости от термообработки?
24. Что показывает карта отпуска мартенситных сталей?
25. Какие механизмы упрочнения мартенситных сталей вы знаете?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику : пер. с англ. / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин ; под ред. А. М. Сухотина. Ленинград : Химия, 1989. Пер. изд., США, 1985. 456 с.
2. Avner, S. H. Introduction to physical metallurgy / S. H. Avner. Delhi : Tata McGraw-Hill Edition, 1997. 696 p.
3. Гольдштейн, М. И. Специальные стали : учебник для вузов / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : МИСИС, 1999. 408 с.
4. Чигал, В. Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей / В. Чигал ; пер. с чеш. под ред. Б. В. Строкана. Ленинград : Химия, 1969. 231 с.
5. Corrosion of Weldments : Metals Handbook. [Б. м.] : ASM International, 1993. Vol. 6. P. 1065–1069.
6. Ульянин, Е. А. Структура и коррозия металлов и сплавов : атлас / Е. А. Ульянин. Москва : Металлургия, 1989. 400 с.
7. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы : учебное пособие для вузов / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. Москва : Металлургия, 1993. 416 с.
8. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. Москва : Металлургия, 1976. 473 с.
9. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.
10. Lippold, J. C. Welding metallurgy and weldability of stainless steels / J. C. Lippold, D. J. Kotecki. Hoboken ; New Jersey : Wiley-Interscience, 2005. 357 p.
11. Пикеринг, Ф. Б. Физическое металловедение и разработка сталей : пер. с англ. / Ф. Б. Пикеринг. Москва : Металлургия, 1982. 184 с.
12. Металловедение и термическая обработка стали. В 3-х т. Т. II. Основы термической обработки / под ред. Бернштейна М. Л., Рахштадта А. Г. Москва : Металлургия, 1983. 368 с.

13. Химушин, Ф. Ф. Нержавеющие стали / Ф. Ф. Химушин. 3-е изд., перераб. и доп. Москва : Металлургия, 1967. 800 с.
14. Бабаков, А. А. Коррозионно-стойкие стали и сплавы / А. А. Бабаков, М. В. Приданцев. Москва : Металлургия, 1971. 319 с.
15. Макаров, Э. Л. Теория свариваемости сталей и сплавов / Э. Л. Макаров, Б. Ф. Якушин ; под ред. Э. Л. Макарова. Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. 487 с.
16. Сварка и свариваемые материалы. В 3-х т. Т. 1. Свариваемость материалов / под ред. Э. Л. Макарова. Москва : Металлургия, 1991. 528 с.
17. Закс, И. А. Электроды для дуговой сварки сталей и никелевых сплавов : справ. пособие / И. А. Закс. Санкт-Петербург : WELCOME, 1996. 384 с.
18. Jefferson, T. B. Metals and how to weld them / T. B. Jefferson. Cleveland ; Ohio : Lincoln Arc Welding Foundation Publishing, 2007. 392 p.
19. Березовский, А. В. Совершенствование технологии сварки высокомарганцевой стали / А. В. Березовский. Saarbrücken, Германия : LAP LAMBERT academic Publishing, 2015. 91 с.
20. Stainless steels : An introduction and their recent developments / ed. by J. K. Lai, C. H. Shek and K. H. Lo. Hong Kong : Bentham Books, 2015. 168 p.
21. Cortie, M. B. Embrittlement and aging at 475 °C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt % chromium / M. B. Cortie, H. Pollak // Mater. Sci. Eng. A. 1995. 199(2). P. 153–163.
22. Nys, T. D. Spinodal decomposition in the Fe–Cr system / T. D. Nys, P. M. Gielen // Metall Trans. 1971. 2(5). P. 1423–1428.
23. Kruml, T. Microstructure in 316LN stainless steel fatigued at low temperature / T. Kruml, J. Polak, S. Degallaix // Mater. Sci. Eng. A. 2000. № 293(1–2). P. 275–280.
24. Strengthening via the formation of strain-induced martensite in stainless steels / K. Spencer [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. 2004. № 387–9. P. 873–881.
25. Lee, W. S. The morphologies and characteristics of impact-induced martensite in 304L stainless steel / W. S. Lee, C. F. Lin // Scr. Mater. 2000. № 43 (8). P. 777–782.
26. Morphologies and characteristics of deformation induced martensite during tensile deformation of 304 LN stainless steel / A. Das [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. 2008. № 486 (1–2). P. 283–286.
27. Fukuda, T. Effect of high magnetic field and uniaxial stress at cryogenic temperatures on phase stability of some austenitic stainless steels / T. Fuku-

da, T. Kakeshita, K. Kindo // Mater. Sci. Eng. A. 2006. № 438–440 (Sp.Iss. SI). P. 212–217.

28. Kireeva, I. V. The orientation dependence of γ - α' martensitic transformation in austenitic stainless steel single crystals with low stacking fault energy / I. V. Kireeva, Y. I. Chumlyakov // Mater. Sci. Eng. A. 2008. № 481–482 (Sp.Iss.SI). P. 737–741.

29. Stepwise transformation behavior of the strain-induced martensitic transformation in a metastable stainless steel / P. Hedstrom [et al.] // Scr. Mater. 2007. № 56(3). P. 213–216.

30. The strain induced martensite transformation in austenitic stainless steels. Part 1-Influence of temperature and strain history / K. Spencer [et al.] // Mater. Sci. Technol. 2009. № 25(1). P. 7–17.

31. Choi, J. Y. Strain induced martensite formation and its effect on strain hardening behavior in the cold drawn 304 austenitic stainless steels / W. Choi, J. Y. Jin // Scr. Mater. 1997. № 36(1). P. 99–104.

32. Влияние деформации на структуру, механические и коррозионные свойства высокоазотистой аустенитной стали 07X16AG13M3 / В. В. Березовская [и др.] // Металлы. 2013. № 6. С. 54–62.

33. Mirzadeh, H. Correlation between processing parameters and strain-induced martensitic transformation in cold worked AISI 301 stainless steel / H. Mirzadeh, A. Najafizadeh // Mater. Charact. 2008. № 59(11). P. 1650–1654.

34. Deformation-induced phase transformation and strain hardening in type 304 austenitic stainless steel / A. K. De [et al.] // Metall. Mater. Trans. A. 2006. № 37(6). P. 1875–1886.

35. Xiaojun, Z. Phase transformation during cavitation erosion of a Co stainless steel / Z. Xiaojun [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. 2003. № 358 (1–2). P. 199–204.

36. Березовская, В. В. Влияние мартенситных превращений на замедленное разрушение ($\gamma + \epsilon$)-Fe–Mn-сплавов / В. В. Березовская, Б. М. Эфрос // Материаловедение. 2001. 3(48). С. 33–37.

37. Rathbun, R. W. Strain aging behavior of austenitic stainless steels containing strain induced martensite / R. W. Rathbun, D. K. Matlock, J. G. Speer // Scr. Mater. 2000. № 42(9). P. 887–891.

38. Evaluation of the strain-induced martensitic transformation by acoustic emission monitoring in 304L austenitic stainless steel : Identification of the AE signature of the martensitic transformation and power-law statistics / M. Shaira [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. 2008. № 492(1–2). P. 392–399.

39. Use of saturation magnetism measurements to detect martensite formation in austenitic stainless steel after compressive deformation at high temperatures / K. Mumtaz [et al.] // *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. № 21(15). P. 1199–1201.
40. Detection of martensite transformation in high temperature compressively deformed austenitic stainless steel by magnetic NDE technique / K. Mumtaz [et al.] // *J. Mater. Sci.* 2003. № 38(14). P. 3037–3050.
41. Vertesy, G. Non-destructive indication of plastic deformation of cold-rolled stainless steel by magnetic adaptive testing / G. Vertesy, I. Tomas, I. Meszaros // *J. Magn. Mater.* 2007. № 310(1). P. 76–82.
42. Eddy current detection of changes in stainless steel after cold reduction / S. H. Khan [et al.] // *Comp. Mater. Sci.* 2008. № 43(4). P. 623–628.
43. Design of martensite transformation temperature by calculation for austenitic steels / Q. X. Dai [et al.] // *Mater. Charact.* 2004. № 52(4–5). P. 349–354.
44. Xu, W. Designing nanoprecipitation strengthened UHS stainless steels combining genetic algorithms and thermodynamics / W. Xu, P. E. J. Rivera-Diaz-Castillo, S. Van der Zwaag // *Comput. Mater. Sci.* 2008. № 44(2). P. 678–689.
45. Capdevila, C. Determination of Ms temperature in steels : A Bayesian neural network model / C. Capdevila, F. G. Caballero, C. G. De Andres // *ISIJ Int.* 2002. № 42(8). P. 894–902.
46. Sourmail, T. Garcia-Mateo C. Critical assessment of models for predicting the Ms temperature of steels / T. Sourmail, C. Garcia-Mateo // *Comput. Mater. Sci.* 2005. № 34(4). P. 323–334.
47. Andrews, K. W. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures / K. W. Andrews // *J. Iron Steel. Inst.* 1965. № 203. P. 721–727.
48. The relationship between alloying elements and retained austenite in martensitic stainless steel welds / W. Wu [et al.] // *Scr. Mater.* 2000. № 42(11). P. 1071–1076.
49. Phase transformation in AISI 410 stainless steel / M. C. Tsai [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. № 332 (1–2). P. 1–10.
50. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe–13 %Cr–7 %Ni–3 %Si martensitic stainless steel / D. S. Leem [et al.] // *Scr. Mater.* 2001. № 45(7). P. 767–772.

51. Temperature dependence of martensitic transformation in austenitic stainless steel / K. Mumtaz [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. 2003. № 22(6). P. 423–427.
52. Mechanical stabilisation of austenite / S. Chatterjee [et al.] // Mater. Sci. Technol. 2006. № 22(6). 641–644.
53. Stella, J. Characterization of the sensitization degree in the AISI304 stainless steel using spectral analysis and conventional ultrasonic techniques / J. Stella, J. Cerezo, E. Rodriguez // NDT & E Int. 2009. № 42(4). P. 267–274.
54. Investigation of cracks and sensitization in an AISI 304L stainless steel exposed to 500–600 °C / V. Moura [et al.] // Eng. Fail. Anal. 2009. № 16(1). P. 545–551.
55. Takaya, S. Estimation of stress corrosion cracking sensitivity of type 304 stainless steel by magnetic force microscope / S. Takaya [et al.] // J. Nucl. Mater. 2004. № 327(1). P. 19–26.
56. Lo, K. H. Effects of Sensitisation-induced Martensitic Transformation on the Tensile Behaviour of 304 Austenitic Stainless Steel / K. H. Lo, D. Zeng, C. T. Kwok // Mater. Sci. Eng. A. 2011. № 528(3). P. 1003–1007.
57. Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L : experimental and modeling results / H. Sahlaoui [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. 2004. № 372 (1–2). P. 98–108.
58. Deterioration in Fracture Toughness of 304LN Austenitic Stainless Steel Due to Sensitization / S. Ghosh [et al.] // Metall. Mater. Trans. A. 2009. № 40 (12). P. 2938–2949.
59. Tavares, S. S. M. Influence of the starting condition on the kinetics of sensitization and loss of toughness in an AISI 304 steel / S. S. M. Tavares, [et al.] // J. Mater. Sci. 2003. № 38(17). P. 3527–3533.
60. Correlation between the degree of sensitization and stress corrosion cracking susceptibility of type 304H stainless steel / A. Abou-Elazm [et al.] // Corros. Sci. 2009. № 51(2). P. 203–208.
61. Twin-induced grain boundary engineering for 316 austenitic stainless steel / M. Michiuchi [et al.] // Acta Mater. 2006. № 54(19). P. 5175–5184.
62. Twin-induced grain boundary engineering in 304 stainless steel / X. Fang [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. 2008. № 487(1–2). P. 7–13.
63. Grain boundary engineering of 304 austenitic stainless steel by laser surface melting and annealing / S. Yang [et al.] // J. Mater. Sci. 2007. № 42 (3). P. 847–853.

64. Effect of large strains on grain boundary character distribution in AISI 304L austenitic stainless steel / B. R. Kumar [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. 2007. № 454–455. P. 239–244.
65. Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering / M. Shimada [et al.] // Acta Mater. 2002. № 50(9). 2331–2341.
66. The importance of grain size relative to grain boundary character on the sensitization of metastable austenitic stainless steel / R. Singh [et al.] // Scr. Mater. 2007. № 57(3). P. 185–188.
67. Dos Santos, J. F. Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding / J. F. Dos Santos, C. M. Garzon, A. P. Tschiptschin // Mater. Sci. Eng. A. 2004. № 382(1–2). P. 378–386.
68. Kumar, M. Modifications to the microstructural topology in f.c.c. materials through thermomechanical processing / M. Kumar, W. E. King, A. J. Schwartz // Acta Mater. 2000. № 48(9). P. 2081–2091.
69. Balan, K. P. Austenite precipitation during tempering in 16Cr-2Ni martensitic stainless steels / K. P. Balan, A. V. Reddy, D. S. Sarma // Scr. Mater. 1998. № 39(7). P. 901–905.
70. Balmforth, M. C. A new ferritic-martensitic stainless steel constitution diagram / M. C. Balmforth, J. C. Lippold // Weld. J. 2000. № 79(12). P. 339–345.
71. Balmforth, M. C. A preliminary ferritic-martensitic stainless steel constitution diagram / M. C. Balmforth, J. C. Lippold // Weld. J. 1998. № 77(1). P. 1–7.
72. Dupont, J. N. Martensite Formation in Austenitic / Ferritic Dissimilar Alloy Welds / J. N. Dupont, C. S. Kusko // Weld. J. 2007. № 86(2). P. 51–54.
73. Influence of austenitising temperature on microstructure and mechanical properties of AISI 431 martensitic stainless steel electron beam welds / A. Rajasekhar [et al.] // Mater. Des. 2009. № 30(5). P. 1612–1624.
74. Park, J. Y. The effects of heat-treatment parameters on corrosion resistance and phase transformations of 14Cr–3Mo martensitic stainless steel / J. Y. Park, Y. S. Park // Mater. Sci. Eng. A. 2007. № 449–51. P. 1131–1134.
75. Balan, K. P. Effect of single and double austenitisation treatments on the microstructure and mechanical properties of 16Cr–2Ni steel / K. P. Balan, A. V. Reddy, D. S. Sarma // J. Mater. Eng. Perform. 1999. № 8(3). P. 385–393.

76. Tsuchiyama, T. Microstructure control for toughening a high carbon martensitic stainless steel / T. Tsuchiyama, Y. Ono, S. Takaki // *ISIJ Int.* 2000. № 40 (Suppl). P. 184–188.
77. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe–13 %Cr–7 %Ni–3 %Si martensitic stainless steel / D. S. Leem [et al.] // *Scr. Mater.* 2001. № 45(7). P. 767–772.
78. Thermoelectric power studies on a martensitic stainless steel / F. G. Caballero [et al.] // *Scr. Mater.* 2004. № 50(7). P. 1061–1066.
79. Phase transformation in AISI 410 stainless steel / M. C. Tsai [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. № 332(1–2). P. 1–10.
80. Lovejoy, P. T. Structure and constitution of wrought martensitic stainless steels / P. T. Lovejoy. *Handbook of Stainless Steels* / ed. by Peckner D. Bernstein. [Б. м.] : McGraw-Hill, USA. [Б. п.]
81. Eggeler, G. The effect of long-term creep on particle coarsening in tempered martensite ferritic steels / G. Eggeler // *Acta Metall.* 1989. № 37 (12). P. 3225–3234.
82. Iwabuchi, Y. Temper embrittlement of type 13-Cr-4Ni cast steel // *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* 1987. № 27 (3). P. 211–217.
83. Tempering of AISI 403 stainless steel / L. C. Lim [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 1993. № 171(1–2). P. 13–19.
84. Lula, R. A. *Stainless Steel* / R. A. Lula // *America Society for Metals. Metals Park. Ohio.* 1988. [Б. п.]
85. Yang, J. R. Martensitic transformation in AISI440C stainless steel / J. R. Yang, T. H. Yu, C. H. Wang // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. № 438–40 (Suppl). P. 276–280.
86. Neri, M. A. Analysis of a martensitic stainless steel that failed due to the presence of coarse carbides / M. A. Neri, R. Colas // *Mater. Charact.* 2001. № 47(34). P. 283–289.
87. Toro, A. Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel / A. Toro, W. Z. Misiolek, A. P. Tschiptschin // *Acta Mater.* 2003. № 51(12). P. 3363–3374.
88. Tavares, S. S. M. Magnetic properties of an AISI 420 martensitic stainless steel / S. S. M. Tavares [et al.] // *J. Alloy Compd.* 2000. № 312(1–2). P. 307–314.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ А. ОСНОВЫ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ	9
Глава 1. Понятия и определения	10
1.1. Определение коррозии	10
1.2. Электрохимическая природа коррозии	10
1.3. Пассивность металлов	14
Глава 2. Локальные виды коррозии	16
2.1. Питтинговая коррозия	16
2.2. Щелевая коррозия	19
2.3. Фреттинг-коррозия	22
2.4. Межкристаллитная коррозия	23
2.5. Коррозионно-механическое разрушение	34
2.6. Коррозионная кавитация	43
Глава 3. Теория сплавов повышенной КС	44
3.1. Основные направления получения КСС	45
3.2. Влияние легирования на пассивацию Fe—Cr-сплавов	48
3.3. Принципы коррозионно-стойкого легирования	51
Глава 4. Электрохимия КСС	54
4.1. Характеристика железа как основы КСС	54
4.2. Электрохимические свойства КСС	61
4.3. Пассивность КСС	78
Вопросы	84
РАЗДЕЛ Б. КОРРОЗИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ КСС	85
Глава 5. Cr-стали разных классов	86
5.1. Мартенситные стали	87
5.2. Ферритно-мартенситные стали	89
5.3. Ферритные стали	90
Глава 6. Аустенитные стали	114
6.1. Cr—Ni- и Cr—Ni—Mo-стали	114
6.2. Cr—Ni—Mn- и Cr—Mn-стали	128

6.3. Стали с повышенным содержанием азота	131
6.4. Стали, легированные церием	136
6.5. Микrokристаллические стали	138
6.6. Кислотостойкие литые стали	139
Глава 7. Многофазные КСС	144
7.1. Аустенитно-ферритные стали	144
7.2. Аустенитно-мартенситные стали	151
7.3. Дисперсионно-твердеющие стали	153
Глава 8. Катодно-модифицированные КСС	156
Глава 9. Железоникелевые и никелевые сплавы	161
Глава 10. Свариваемость КСС	164
10.1. Мартенситные стали	164
10.2. Ферритные стали	171
10.3. Аустенитные стали	178
Вопросы	183
РАЗДЕЛ В. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ КСС	185
Глава 11. Ферритные КСС	186
11.1. Основные типы ферритных сталей	186
11.2. Микроструктура	188
11.3. Измельчение зерна	188
11.4. Хрупкость 475 °С	190
11.5. Выделение σ -фазы	194
11.6. Высокотемпературное охрупчивание	194
11.7. Стали с низким содержанием атомов внедрения	198
Глава 12. Аустенитные КСС	200
12.1. Основные типы аустенитных сталей	200
12.2. Микроструктура	202
12.3. Метастабильные аустенитные стали	202
12.4. Сенсibilизация и десенсibilизация	211
Глава 13. Мартенситные КСС	219
13.1. Основные типы мартенситных сталей	219
13.2. Состав сталей	225
13.3. Термообработка	227
13.4. Упрочнение	233
Вопросы	234
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	235

Учебное издание

Березовская Вера Владимировна
Березовский Александр Владимирович

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Редактор И. В. Меркурьева
Верстка *Е. В. Ровнушкиной*

Подписано в печать 13.06.2019. Формат 70×100 1/16. Бумага писчая.
Гарнитура Newton. Цифровая печать. Усл. печ. л. 19,67.
Уч.-изд. л. 13,1. Тираж 40 экз. Заказ 129.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>



БЕРЕЗОВСКАЯ ВЕРА ВЛАДИМИРОВНА

Профессор кафедры металловедения УрФУ, доктор технических наук. Основное научное направление — изучение закономерностей формирования структуры, физико-механических и коррозионных свойств азотсодержащих сталей и разработка новых составов и технологий их упрочнения. Автор более 200 печатных работ, в том числе 2 монографий и 3 учебных пособий. Почетный работник высшего профессионального образования РФ, действительный член Нью-Йоркской академии наук.



БЕРЕЗОВСКИЙ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

Доцент кафедры литейного производства и упрочняющих технологий УрФУ, кандидат технических наук. Область научных интересов — исследования в области сварки легированных сталей, нанесения покрытий на детали технологического оборудования и разработка сварочных технологий и материалов. Автор более 100 научных работ, свидетельств и патентов, награжден медалью ВДНХ СССР. Член Российского сварочного общества. Член Американского сварочного общества AWS (2000–2014). Аттестованный специалист сварочного производства НАКС.